

POWERED BY **Dialog**

New opt. substd. N-phenyl or pyridyl-pyrazolyl-amine derivs. - useful as pesticides, insecticides, fungicides and herbicides

Patent Assignee: TAKEDA CHEM IND LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 8208620	A	19960813	JP 9516592	A	19950203	199642	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 9516592 A (19950203)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 8208620	A		35	C07D-231/38	

Abstract:

JP 8208620 A

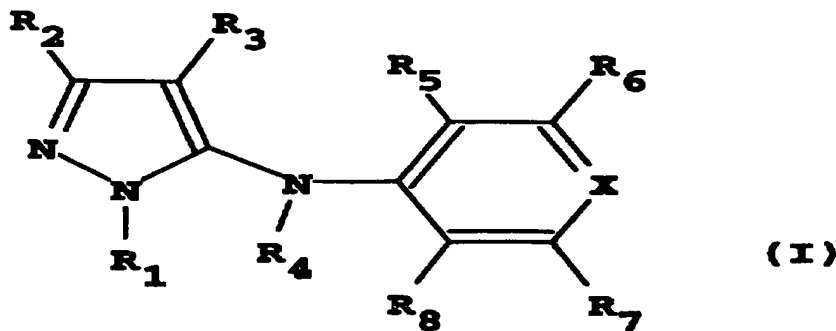
Opt. substd. N-phenylpyrazolylamine cpds. or N-pyridylpyrazolylamine cpds. (provided that the C adjacent to C which bonds to amino of the phenyl or pyridine ring may be substd. by halogen or Group via C, O or S) or their salts are new.

Pref. the cpds. are of formula (I) or their salts. R₁ = H, opt. substd. hydrocarbon or opt. substd. heterocycle; R₂, R₃ = H, NO₂, nitroso, CN, halo, opt. substd. hydrocarbon, opt. substd. heterocycle or group via S; R₄ = H, opt. substd. hydrocarbon or group via S; R₅, R₆ = H, halo, CN or opt. substd. hydrocarbon; R₆, R₇ = H, halo, NO₂, CN, opt. substd. hydrocarbon or group via O or S; X = N, N-oxide or C-R₉; R₉ = H, halo, NO₂, CN, opt. substd. hydrocarbon or group via O or S.

USE - The cpds. are useful as insecticides, fungicides or herbicides.

ADVANTAGE - The cpds. are excellent pesticides. In case of insecticidal use, the cpds. are safely used with less toxicity.

Dwg.0/0



Derwent World Patents Index
© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.
Dialog® File Number 351 Accession Number 10925014

OK

⑥

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-208620

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 231/38		Z		
A 0 1 N 43/56		C		
		A		
C 0 7 D 401/04	2 3 1			
401/12	2 3 1			

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-16592

(22) 出願日 平成7年(1995)2月3日

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72) 発明者 采女 英樹

茨城県つくば市春日1丁目7番地の9 武
田春日ハイツ1104号

(72) 発明者 神谷 靖雄

栃木県芳賀郡益子町益子3011番地

(72) 発明者 宇治川 治

茨城県つくば市松代3丁目12番地の1 武
田松代レジデンス502号

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 忠夫 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミノピラゾール誘導体、その製造法および用途

(57) 【要約】

【目的】 殺虫、殺菌または除草剤として有用なアミノピラゾール誘導体またはその塩、その製造法および該誘導体またはその塩を含有する殺虫、殺菌もしくは除草組成物を提供する。

【構成】 置換されていてもよい、N-フェニルピラゾリルアミン化合物またはN-ピリジルピラゾリルアミン化合物(但し、フェニル環およびピリジン環のアミノに結合する炭素原子に隣接する炭素原子は無置換もしくはハロゲン、置換されていてもよい、炭素原子、酸素原子または硫黄原子を介する基で置換されている)またはその塩、該化合物またはその塩を含有してなる殺虫、殺菌または除草組成物。

【効果】 本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩は優れた殺虫、殺菌または除草活性を示し、該アミノピラゾール誘導体またはその塩を含有してなる殺虫、殺菌または除草組成物は、農業に貢献し得る。

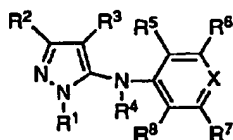
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 置換されていてもよい、N-フェニルピラゾリルアミン化合物またはN-ピリジルピラゾリルアミン化合物(但し、フェニル環およびピリジン環のアミノに結合する炭素原子に隣接する炭素原子は無置換またはハロゲン、炭素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を介する基で置換されている)またはその塩。

【請求項2】 一般式

【化1】



(式中、R¹は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、R²およびR³は同一または異なって水素、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭化水素基、置換されていてもよい複素環基または硫黄原子を介する基を、R⁴は水素、置換されていてもよい炭化水素基または硫黄原子を介する基を、R⁵およびR⁸は同一または異なって水素、ハロゲン原子、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基を、R⁶およびR⁷は同一または異なって水素、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基、酸素原子を介する基または硫黄原子を介する基を、Xは窒素原子、N-オキシドまたは式C-R⁹(式中R⁹は水素、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基、酸素原子を介する基または硫黄原子を介する基を示す)で表される基を示す)で表される請求項1記載の化合物またはその塩。

【請求項3】 R¹が水素、それぞれ置換されていてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基または芳香族複素環基である請求項2記載の化合物。

【請求項4】 R²がシアノ基、それぞれ置換されていてもよい、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基またはアルキルスルホニル基である請求項2記載の化合物。

【請求項5】 R³が水素、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、チオシアナト基、それぞれ置換されていてもよい、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基またはアルキルスルホニル基である請求項2記載の化合物。

【請求項6】 R⁴が水素、置換されていてもよいアルキル基である請求項2記載の化合物。

【請求項7】 R⁶が水素またはハロゲン原子である請求項2記載の化合物。

【請求項8】 R⁶が水素、ハロゲン原子または置換されていてもよいアルキル基である請求項2記載の化合物。

2

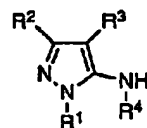
【請求項9】 R⁷が水素、ハロゲン原子または置換されていてもよいアルキル基である請求項2記載の化合物。

【請求項10】 R⁸が水素またはハロゲン原子である請求項2記載の化合物。

【請求項11】 Xが窒素原子、N-オキシド、式C-R⁹(式中、R⁹は水素、ニトロ、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよいアルコキシ基を示す)で表される基である請求項2記載の化合物。

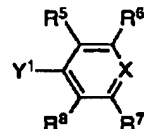
【請求項12】 (a) 一般式

10 【化2】



(式中、R¹は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、R²およびR³は同一または異なって水素、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭化水素基、置換されていてもよい複素環基または硫黄原子を介する基を、R⁴は水素、置換されていてもよい炭化水素基または硫黄原子を介する基を示す)で表される化合物またはその塩と、一般式

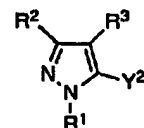
【化3】



30 (式中、R⁵およびR⁸は同一または異なって水素、ハロゲン原子、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基を、R⁶およびR⁷は同一または異なって水素、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基、酸素原子を介する基または硫黄原子を介する基を、Xは窒素原子、N-オキシドまたは式C-R⁹(式中R⁹は水素、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基、酸素原子を介する基または硫黄原子を介する基を示す)で表される基を、Y¹は脱離基を示す)で表される化合物またはその塩とを反応させるか、

(b) 一般式

【化4】

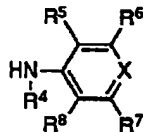


(式中、R¹は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、R²およびR³は同一または異なって水素、ニトロ基、ニトロソ

3

基、シアノ基、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭化水素基、置換されていてもよい複素環基または硫黄原子を介する基を、 Y^2 は脱離基を示す)で表される化合物またはその塩と、一般式

【化5】



(式中、 R^4 は水素、置換されていてもよい炭化水素基または硫黄原子を介する基を、 R^6 および R^8 は同一または異なって水素、ハロゲン原子、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基を、 R^6 および R^7 は同一または異なって水素、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基、酸素原子を介する基または硫黄原子を介する基を、 X は窒素原子、 N -オキシドまたは式 $C-R^9$ (式中 R^9 は水素、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基、酸素原子を介する基または硫黄原子を介する基を示す)で表される基を示す)で表される化合物またはその塩とを反応させることを特徴とする請求項2記載の化合物またはその塩の製造法。

【請求項13】請求項1記載の化合物またはその塩を含有することを特徴とする殺虫、殺菌または除草組成物。

【発明の詳細な説明】

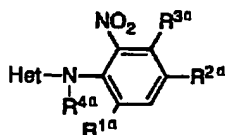
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、殺虫、殺菌または除草剤として有用なアミノピラゾール誘導体またはその塩、その製造法および該誘導体またはその塩を含有する殺虫、殺菌もしくは除草組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から多数の有害生物防除効果を有する合成化合物が殺虫剤として使用されているが、その大部分のものは有機リン酸エステル、カルバミン酸エステルあるいはピレスロイド系化合物に属している。このように限られた範囲の化合物が多用されることによって、例えば害虫の殺虫剤抵抗性の増大のような弊害が起こり、現に各地で問題となっていることは周知の通りである。また、公表特許公報平7-500116では、一般式

【化6】

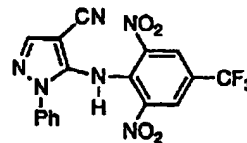


(式中、 R^{1a} はニトロ基などを、 R^{2a} はトリフルオロメチル基などを、 R^{3a} および R^{4a} は水素などを、 Het はイソチアゾール、イソキサゾール、ピラゾールなどを示

4

す)で表される化合物に殺菌活性や殺虫活性などがある旨記載され、明細書中には、例えば下記構造式で表される、5-位に2,6-ジニトロアニリノを有するピラゾール誘導体が記載されている。

【化7】



10

しかしながらこれらのピラゾール誘導体の殺虫活性は満足すべきものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状において、安全でかつ優れた殺虫効果のみならず優れた殺菌もしくは除草効果を有する新規アミノピラゾール誘導体またはその塩、該誘導体またはその塩含有してなる殺虫、殺菌または除草組成物の提供を目的とする。

【0004】

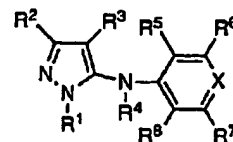
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく、従来使用されてきた殺虫剤とは全く構造の異なった殺虫剤を見いだすため、長年鋭意研究を続けてきた。その結果、置換されていてもよい、 N -フェニルピラゾリルアミン化合物または N -ピリジルピラゾリルアミン化合物(但し、フェニル環およびピリジン環のアミノに結合する炭素原子に隣接する炭素原子は無置換またはハロゲン、炭素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を介する基で置換されている)またはその塩が意外にも格段に強い殺虫作用を有することを知見し、さらに該化合物が殺菌および除草活性を合わせ持つことを知見し、これらの知見に基づいてさらに鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち本発明は、

(1) 置換されていてもよい、 N -フェニルピラゾリルアミン化合物または N -ピリジルピラゾリルアミン化合物(但し、フェニル環およびピリジン環のアミノに結合する炭素原子に隣接する炭素原子は無置換またはハロゲン、炭素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を介する基で置換されている)またはその塩、

(2) 一般式 (I)

【化8】



(I)

(式中、 R^1 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、 R^2 および R^3 は同一または異なって水素、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭

化水素基、置換されていてもよい複素環基または硫黄原子を介する基を、 R^4 は水素、置換されていてもよい炭化水素基または硫黄原子を介する基を、 R^5 および R^6 は同一または異なって水素、ハロゲン原子、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基を、 R^6 および R^7 は同一または異なって水素、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基、酸素原子を介する基または硫黄原子を介する基を、 X は窒素原子、 N -オキシドまたは式 $C-R^9$ (式中 R^9 は水素、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基、酸素原子を介する基または硫黄原子を介する基を示す) で表される基を示す) で表される上記 (1) 記載の化合物またはその塩、

(3) R^1 が水素、それぞれ置換されていてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラールキル基または芳香族複素環基である上記 (2) 記載の化合物、

(4) R^2 がシアノ基、それぞれ置換されていてもよい、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基またはアルキルスルホニル基である上記 (2) 記載の化合物、

(5) R^3 が水素、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、チオシアナト基、それぞれ置換されていてもよい、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基またはアルキルスルホニル基である上記 (2) 記載の化合物、

(6) R^4 が水素、置換されていてもよいアルキル基である上記 (2) 記載の化合物、

(7) R^5 が水素またはハロゲン原子である上記 (2) 記載の化合物、

(8) R^6 が水素、ハロゲン原子または置換されていてもよいアルキル基である上記 (2) 記載の化合物、

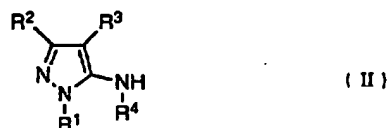
(9) R^7 が水素、ハロゲン原子または置換されていてもよいアルキル基である上記 (2) 記載の化合物、

(10) R^8 が水素またはハロゲン原子である上記 (2) 記載の化合物、

(11) X が窒素原子、 N -オキシド、式 $C-R^9$ (式中、 R^9 は水素、ニトロ、置換されていてもよいアルキル基または置換されていてもよいアルコキシ基を示す) で表される基である請求項2記載の化合物、

(12) (a) 一般式 (II)

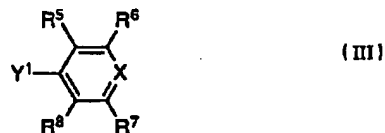
【化9】



(式中、 R^1 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、 R^2 および R^3 は同一または異なって水素、ニトロ基、ニトロソ

基、シアノ基、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭化水素基、置換されていてもよい複素環基または硫黄原子を介する基を、 R^4 は水素、置換されていてもよい炭化水素基または硫黄原子を介する基を示す) で表される化合物またはその塩と、一般式 (III)

【化10】



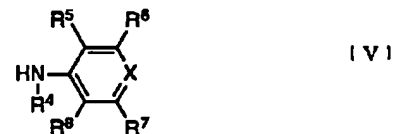
(式中、 R^5 および R^6 は同一または異なって水素、ハロゲン原子、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基を、 R^6 および R^7 は同一または異なって水素、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基、酸素原子を介する基または硫黄原子を介する基を、 X は窒素原子、 N -オキシドまたは式 $C-R^9$ (式中 R^9 は水素、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基、酸素原子を介する基または硫黄原子を介する基を示す) で表される基を、 Y^1 は脱離基を示す) で表される化合物またはその塩とを反応させるか、(b) 一般式 (IV)

【化11】



(式中、 R^1 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、 R^2 および R^3 は同一または異なって水素、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、ハロゲン原子、置換されていてもよい炭化水素基、置換されていてもよい複素環基または硫黄原子を介する基を、 Y^2 は脱離基を示す) で表される化合物またはその塩と、一般式 (V)

【化12】



(式中、 R^4 は水素、置換されていてもよい炭化水素基または硫黄原子を介する基を、 R^5 および R^6 は同一または異なって水素、ハロゲン原子、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基を、 R^6 および R^7 は同一または異なって水素、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基、酸素原子を介する基または硫黄原子を介する基を、 X は窒素原子、 N -オキシドまたは式 $C-R^9$ (式中 R^9 は水素、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、置換されていてもよい炭化水素基、酸

素原子を介する基または硫黄原子を介する基を示す)で表される基を示す]で表される化合物またはその塩とを反応させることを特徴とする上記(2)記載の化合物またはその塩の製造法および

(13) 上記(1)記載の化合物またはその塩を含有することを特徴とする殺虫、殺菌または除草組成物に関する。

【0006】上記置換されていてもよい、N-フェニルピラゾリルアミン化合物またはN-ピリジルピラゾリルアミン化合物における置換基としては、例えばハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、オキシド(-O)、炭素原子を介する基、窒素原子を介する基、酸素原子を介する基および硫黄原子を介する基が挙げられる。該炭素原子を介する基としては、例えばそれぞれ置換されていてもよい、脂肪族炭化水素基(例、アルキル(例、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル等のC₁₋₆アルキル)、シクロアルキル(例、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等のC₃₋₆シクロアルキル)、アルコキシアルキル(例、メトキシメチル、エトキシメチル、エトキシブチル、プロポキシメチル、プロポキシヘキシル等のC₁₋₆アルコキシC₁₋₆アルキル)、ヒドロキシアルキル(例、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシプロピル等のC₁₋₆アルキル)、アルケニル(例、ビニル、ブタジエニル、ヘキサトリエニル等のC₂₋₆アルケニル等)、ホルミル、カルボキシル、アルコキシカルボニル(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル等のC₁₋₆アルコキシカルボニル)など)、シアノ、カルバモイル、モノ、ジアルキルカルバモイル(例、メチルカルバモイル、エチルカルバモイル、ヘキシルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、メチルエチルカルバモイル等のモノあるいはジC₁₋₆アルキルカルバモイル)、アミジノ、芳香族炭化水素基(例、アリール(例、フェニル、ナフチル、アントラセニル等のC₆₋₁₄アリール)、アラキル(例、ベンジル、ベンツヒドリール、トリチル等のC₇₋₂₀アラキル)など)、炭素原子に結合手を有する複素環基(例、2-または3-チエニル、2-または3-フリル、2-または3-ピロリル、2-, 3-または4-ピリジル、2-, 4-または5-オキサゾリル、2-, 4-または5-チアゾリル、3-, 4-または5-ピラゾリル、2-, 4-または5-イミダゾリル、3-, 4-または5-イソオキサゾリル、3-, 4-または5-イソチアゾリル、3-または5-(1, 2, 4-オキサジアゾリル)、1, 3, 4-オキサジアゾリル、3-または5-(1, 2, 4-チアジアゾリル)、1, 3, 4-チアジアゾリル、4-または5-(1, 2, 3-チアジアゾリル)、1, 2, 5-チアジアゾリル、1, 2, 3-トリアゾリル、1, 2, 4-トリアゾリル、1H-または2H-テトラゾリル等の炭素原子以外に酸素原子、硫黄原子、

窒素原子等から選ばれたヘテロ原子を1ないし4個含む5員環基; N-オキシド-2-, 3-または4-ピリジル、2-, 4-または5-ピリミジニル、N-オキシド-2-, 4-または5-ピリミジニル、2-または3-チオモルホリニル、2-または3-モルホリニル、オキソイミダジニル、ジオキソトリアジニル、ピロリジニル、ピペリジニル、ピラニル、チオピラニル、1, 4-オキサジニル、1, 4-チアジニル、1, 3-チアジニル、2-または3-ピペラジニル、トリアジニル、オキソトリアジニル、3-または4-ピリダジニル、ピラジニル、N-オキシド-3-または4-ピリダジニル等の炭素原子以外に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等から選ばれたヘテロ原子を1ないし4個含む6員環基; ベンゾフリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、テトラゾロ[1, 5-b]ピリダジニル、トリアゾロ[4, 5-b]ピリダジニル、ベンゾイミダゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、インドリジニル、キノリジニル、1, 8-ナフチリジニル、プリニル、プテリジニル、ジベンゾフラニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェナントリジニル、クロマニル、ベンゾオキサジニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル等の炭素原子以外に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等から選ばれたヘテロ原子を1ないし4個含む2環性または3環性縮合環基等の炭素原子以外に例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を1ないし4個含む5ないし8員環またはその縮合環等)などが挙げられる。

【0007】上記置換基としては、例えば(a)ヒドロキシル、(b)アミノ、(c)モノ-またはジ-C₁₋₆アルキルアミノ(例、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等)、(d)C₁₋₆アルコキシ(例、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ヘキシルオキシ等)および(e)ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)等から選ばれた1ないし4個で置換されていてもよいC₆₋₁₄アリール(例、フェニル、ナフチル等); モノ-またはジ-C₁₋₆アルキルアミノ(例、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等); C₁₋₄アシルアミノ(例、ホルミルアミノ、アセチルアミノ等); ヒドロキシル; カルボキシル; ニトロ; C₁₋₆アルコキシ(例、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ等); C₁₋₆アルキル-カルボニルオキシ(例、アセトキシ、エチルカルボニルオキシ等)及びハロゲン(例、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、後述の置換されていてもよい窒素原子を介する基などが挙げられる。置換の数は1ないし6、好ましくは1ないし3である。上記窒素原子を介する基としては、例えばアミノ、それぞれ置換されていてもよい、-NR¹⁰R¹¹〔式中、R¹⁰は水素、アルキル、シクロアルキル、アリール、複素環基、-SOp- (pは1~2の整数を示す)を、R¹¹は

水素、アルキルを示す]で表される基、窒素原子に結合手を有する複素環基(例、1H-1-ピロリル、1-イミダゾリル、ピラゾリル、インドリル、1H-1-インダゾリル、7-ブリンル、1-ピロリジニル、1-ピロリニル、1-イミダゾリジニル、ピラゾリジニル、ピペラジニル、ピラゾリニル、1-ピペリジニル、4-モルフォリニル、4-チオモルフォリニル等)などが挙げられる。該アルキル、シクロアルキル、アリール、複素環基は上記と同意義を有する。

【0008】上記置換基としては、例えばC₁₋₆アルキル(例、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等)、C₂₋₆アルケニル(例、ビニル、1-メチルビニル、1-プロペニル、アリル等)、C₂₋₆アルキニル(例、エチニル、1-プロピニル、プロパルギル等)、C₃₋₆シクロアルキル(例、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等)、C₆₋₇シクロアルケニル(例、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等)、C₇₋₁₁アラールキル(例、ベンジル、 α -メチルベンジル、フェネチル等)、C₆₋₁₄アリール(例、フェニル、ナフチル等)、C₁₋₆アルコキシ(例、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、iso-ブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ等)、C₆₋₁₄アリールオキシ(例、フェノキシ等)、C₁₋₆アルカノイル(例、ホルミル、アセチル、プロピオニル、n-ブチリル、iso-ブチリル等)、C₆₋₁₄アリールカルボニル(例、ベンゾイル等)、C₁₋₆アルカノイルオキシ(例、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、n-ブチリルオキシ、iso-ブチリルオキシ等)、C₆₋₁₄アリールカルボニルオキシ(例、ベンゾイルオキシ等)、カルボキシル、C₁₋₆アルコキシカルボニル(例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、iso-プロポキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル等)、カルバモイル基、N-モノ-C₁₋₄アルキルカルバモイル(例、N-メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-イソプロピルカルバモイル、N-ブチルカルバモイル等)、N、N-ジ-C₁₋₄アルキルカルバモイル(例、N、N-ジメチルカルバモイル、N、N-ジエチルカルバモイル、N、N-ジプロピルカルバモイル、N、N-ジブチルカルバモイル等)、環状アミノカルボニル(例、1-アジリジニルカルボニル、1-アゼチジニルカルボニル、1-ピロリジニルカルボニル、1-ピペリジニルカルボニル、N-メチルピペラジニルカルボニル、モルホリノカルボニル等)、ハロゲン(フッ素、塩素、臭素、よう素)、モノー、ジ-またはトリ-ハロゲノ-C₁₋₄アルキル(例、クロロメチル、ジクロロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル等)、オキソ基、アミジノ、イミノ基、アミノ、モノー又はジアルキルアミノ(例、メチルアミ

ノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ブチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジイソプロピルアミノ、ジブチルアミノ等)、炭素原子と1個の窒素原子以外に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等から選ばれたヘテロ原子を1ないし3個含んでもよい3ないし6員の環状アミノ基(例、アジリジニル、アゼチジニル、ピロリジニル、ピロリニル、ピロリル、イミダゾリル、ピラゾリル、イミダゾリジニル、ピペリジノ、モルホリノ、ジヒドロピリジニル、ピリジニル、N-メチルピペラジニル、N-エチルピペラジニル等)、C₁₋₆アルカノイルアミノ(例、ホルムアミド、アセタミド、トリフルオロアセタミド、プロピオニルアミド、ブチリルアミド、イソブチリルアミド等)、ベンツアミド、カルバモイルアミノ、N-C₁₋₄アルキルカルバモイルアミノ(例、N-メチルカルバモイルアミノ、N-エチルカルバモイルアミノ、N-プロピルカルバモイルアミノ、N-イソプロピルカルバモイルアミノ、N-ブチルカルバモイルアミノ等)、N、N-ジ-C₁₋₄アルキルカルバモイルアミノ(例、N、N-ジメチルカルバモイルアミノ、N、N-ジエチルカルバモイルアミノ、N、N-ジプロピルカルバモイルアミノ、N、N-ジブチルカルバモイルアミノ等)、C₁₋₆アルケレンジオキシ(例、メチレンジオキシ、エチレンジオキシ等)、-B(OH)₂、ヒドロキシル、エポキシ(-O-)、ニトロ、シアノ、メルカプト、スルホ、スルフィノ、ホスホノ、ジヒドロキシボリール、スルファモイル、C₁₋₆アルキルスルファモイル(例、N-メチルスルファモイル、N-エチルスルファモイル、N-プロピルスルファモイル、N-イソプロピルスルファモイル、N-ブチルスルファモイル等)、ジC₁₋₆アルキルスルファモイル(例、N、N-ジメチルスルファモイル、N、N-ジエチルスルファモイル、N、N-ジプロピルスルファモイル、N、N-ジブチルスルファモイル等)、C₁₋₆アルキルチオ(例、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、n-ブチルチオ、sec-ブチルチオ、tert-ブチルチオ等)、フェニルチオ、C₁₋₆アルキルスルフィニル(例、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、ブチルスルフィニル等)、フェニルスルフィニル、C₁₋₆アルキルスルホニル(例、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、ブチルスルホニル等)、フェニルスルホニルなどが挙げられる。置換の数は1ないし6、好ましくは1ないし3である。

【0009】上記酸素原子を介する基としては、例えばヒドロキシル、それぞれ置換されていてもよい、脂肪族炭化水素オキシ基(例、アルコキシ、シクロアルコキシなど)、芳香族炭化水素オキシ基(例、アリールオキシ、アラールキルオキシなど)、複素環オキシ基などが挙げられる。該アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、アラールキルオキシ、複素環オキシ基におけるアルキル、シクロアルキル、アリール、アラールキル、複素

環基は上記と同意義を有する。該置換基は、上記窒素原子を介する基における置換基と同意義を有する。

【0010】上記硫黄原子を介する基としては、例えばメルカプト、それぞれ置換されていてもよい、脂肪族炭化水素チオ基〔例、アルキルチオ、シクロアルキルチオなど〕、芳香族炭化水素チオ基〔例、アリールチオ、アラールキルチオなど〕、ジアルキルアミノチオ、アルコキシチオ、複素環チオ基ならびに各基の硫黄原子がスルフィニルまたはスルホニルに酸化された基などが挙げられる。該アルキルチオ、シクロアルキルチオ、アリールチオ、アラールキルチオ、ジアルキルアミノチオ、アルコキシチオ、複素環チオ基におけるアルキル、シクロアルキル、アリール、アラールキル、ジアルキルアミノ、アルコキシ、複素環基は上記と同意義を有する。該置換基は、上記窒素原子を介する基における置換基と同意義を有する。

【0011】上記フェニル環およびピリジン環のアミノに結合する炭素原子に隣接する炭素原子が有していてもよい置換基である。ハロゲン、それぞれ炭素原子、酸素原子または硫黄原子を介する基は前記と同意義を有する。上記、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 で示される置換されていてもよい炭化水素基における炭化水素基としては、例えば脂肪族炭化水素基〔例、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル等の C_{1-15} アルキル基、ビニル、アリル、2-メチルアリル、2-ブテニル、3-ブテニル、3-オクテニル等の C_{2-10} アルケニル基、エチニル、2-プロピニル、3-ヘキシニル等の C_{2-10} アルキニル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の C_3-10 シクロアルキル基、シクロプロベニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等の C_3-10 シクロアルケニル基など〕、芳香族炭化水素基〔例、フェニル、ナフチル、アズレニル、アントリル、フェナントリル等の C_6-14 アリール基、ベンジル、フェニルエチル等の C_{7-11} アラールキル基など〕等が用いられる。 R^1 、 R^2 および R^3 で示される置換されていてもよい複素環基における複素環基としては、例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を1~5個含む3~8員環またはその縮合環などが用いられる。その具体例としては、例えば2-または3-チエニル、2-または3-フリル、1-,2-または3-ピロリル、2-,3-または4-ピリジル、2-,4-または5-オキサゾリル、2-,4-または5-チアゾリル、1-,3-,4-または5-ピラゾリル、1-,2-,4-または5-イミダゾリル、3-,4-または5-イソキサゾリル、3-,4-または5-イソチアゾリル、3-または5-(1,2,4-オキサジアゾリル)、2-または5-(1,3,4-オキサジアゾリル)、3-または5-(1,2,4-チアジアゾリル)、2-または5-(1,3,4-チアジアゾリル)、4-または5-

(1,2,3-チアジアゾリル)、3-または4-(1,2,5-チアジアゾリル)、1-,4-または5-(1,2,3-トリアゾリル)、1-,3-または5-(1,2,4-トリアゾリル)、1-または5-(1H-テトラゾリル)、2-または5-(2H-テトラゾリル)、N-オキシド-2-,3-または4-ピリジル、2-,4-または5-ピリミジニル、N-オキシド-2-,4-または5-ピリミジニル、3-または4-ピリダジニル、ピラジニル、N-オキシド-3-または4-ピリダジニル、インドリル、ベンゾフリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、トリアジニル、オキサトリアジニル、イミダゾ[1,2-a]ピリジニル、テトラゾロ[1,5-b]ピリダジニル、トリアゾロ[4,5-b]ピリダジニル、オキサイミダジニル、ジオキサトリアジニル、クロマニル、ベンゾイミダゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリル、フトラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、インドリジニル、キノリジニル、1,8-ナフチリジニル、プリニル、プテリジニル、ジベンゾフラニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェナントリジニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、アジリジニル、アゼチジニル、ピロリニル、ピロリジニル、ピベリジニル、ピラニル、チオピラニル、1,4-ジオキサニル、モルホリニル、モルホリノ、1,4-チアジニル、1,3-チアジニル、ピベラジニルなどが用いられる。

【0012】上記炭化水素基及び複素環基が有していてもよい置換基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル等の C_{1-15} アルキル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の C_3-10 シクロアルキル基、ビニル、アリル、2-メチルアリル、2-ブテニル、3-ブテニル、3-オクテニル等の C_{2-10} アルケニル基、エチニル、2-プロピニル、3-ヘキシニル等の C_{2-10} アルキニル基、シクロプロベニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等の C_3-10 シクロアルケニル基、フェニル、ナフチル等の C_6-10 アリール基、ベンジル、フェニルエチル等の C_{7-11} アラールキル基、ニトロ基、ニトロソ基、水酸基、メルカプト基、シアノ基、オキソ基、チオキソ基、カルバモイル基、メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル等のモノーまたはジ- C_{1-6} アルキルカルバモイル基、フェニルカルバモイル等の C_6-14 アリールカルバモイル基、カルボキシ基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等の C_{2-6} アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル等の C_6-14 アリールオキシカルボニル基、スルホ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ等の C_{1-4} アルコキシ基、フェノキシ等の C_6-10 アリールオキシ基、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、s-ブチルチ

オ、 t -ブチルチオ等の C_{1-4} アルキルチオ基、フェニルチオ等の C_{6-10} アリールチオ基、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、イソプロピルスルフィニル、ブチルスルフィニル、イソブチルスルフィニル、 s -ブチルスルフィニル、 t -ブチルスルフィニル等の C_{1-4} アルキルスルフィニル基、フェニルスルフィニル等の C_{6-10} アリールスルフィニル基、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル、ブチルスルホニル、イソブチルスルホニル、 s -ブチルスルホニル、 t -ブチルスルホニル等の C_{1-4} アルキルスルホニル基、フェニルスルホニル等の C_{6-10} アリールスルホニル基、メトキシスルホニル、エトキシスルホニル、プロポキシスルホニル、イソプロポキシスルホニル、ブトキシスルホニル、イソブトキシスルホニル等の C_{1-4} アルコキシスルホニル基、フェノキシスルホニル等の C_{6-10} アリールオキシスルホニル基、アミノ基、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ベンゾイルアミノ等の C_{1-11} カルボン酸アシルアミノ基、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、ブチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等のモノーまたはジ- C_{1-4} アルキルアミノ基、シクロヘキシルアミノ等の C_{3-6} シクロアルキルアミノ基、アニリノ等の C_{6-10} アリールアミノ基、トリメチルシリル、 t -ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル、 t -ブチルメトキシフェニルシリル等のトリ置換シリル基、ホルミル、アセチル、ベンゾイル等の C_{1-11} アシル基、2-または3-チエニル、2-または3-フリル、1-, 2-または3-ピロリル、2-, 3-または4-ピリジル、2-, 4-または5-オキサゾリル、2-, 4-または5-チアゾリル、1-, 3-, 4-または5-ピラゾリル、1-, 2-, 4-または5-イミダゾリル、3-, 4-または5-イソオキサゾリル、3-, 4-または5-イソチアゾリル、1, 2, 3-または1, 2, 4-トリアゾリル、2-, 4-または5-ピリミジニル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、トリアジニル、オキシラニル、アジリジニル、ピロリジニル、ピペリジニル、モルホリニル、ベンゾイミダゾリル、キノリル、イソキノリル等の酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を1~5個含む3~6員複素環基またはその縮合環基から選ばれる基などが用いられる。二つ以上の置換基が用いられる場合、これらのうちの二つがいっしょになって、例えば C_{1-6} アルキレン(例、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、プロベニレン等)、3-オキサペンタメチレン、ビニレン、ベンジリデン、メチレンジオキシ、2-チアトリメチレン、オキサリル、マロニル、スクシニル、マレオイル、フタロイル、酸素、硫黄、イミノ、アゾ、ヒドラゾ等の二価の基を形成していてもよい。これらの置換基が、例えばアリール、アラ

スルホニル、アリールアミノ、アシル、複素環基、二価の基等である場合にはさらに上記のようなハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 s -ブチル、 t -ブチル等の C_{1-4} アルキル基、ビニル、アリル等の C_{2-4} アルケニル基、エチニル、2-プロピニル等の C_{2-4} アルキニル基、フェニル基、 C_{1-4} アルコキシ基、フェノキシ基、 C_{1-4} アルキルチオ基、フェニルチオ基等で1~5個置換されていてもよく、ハロゲン原子の場合は、特に該置換基に可能な最大の数まで置換していてもよい。また置換基がアルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニル、アルキルスルホニル、アミノ、アルキルアミノ、シクロアルキルアミノ、トリ置換シリル等である場合にはさらに上記のようなハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、 C_{1-4} アルコキシ基、 C_{1-4} アルキルチオ基等で1~5個置換されていてもよく、ハロゲン原子の場合は、特に該置換基に可能な最大の数まで置換していてもよい。炭化水素基または複素環基が上記置換基を有する場合、置換の数は1ないし5、好ましくは1ないし3である。ハロゲン原子の場合は、特に該基に可能な最大の数まで置換していてもよい。

【0013】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 で示される硫黄原子を介する基は、前記と同意義を有する。 R^6 、 R^7 および R^9 で示される酸素原子を介する基は、前記と同意義を有する。本発明の置換されていてもよい、 N -フェニルピラゾリルアミン化合物または N -ピリジルピラゾリルアミン化合物(但し、フェニル環およびピリジン環のアミノに結合する炭素原子に隣接する炭素原子は無置換もしくは炭素原子、酸素原子もしくは硫黄原子を介する基である)(以下、アミノピラゾール誘導体と称することもある)またはその塩は、上記一般式(I)で表される化合物(I)またはその塩であることが好ましい。上記 R^1 は水素、それぞれ置換されていてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または芳香族複素環基であることが好ましい。該アルキル基、シクロアルキル基、アリール基は前記と同意義を有する。該芳香族複素環基としては、例えば2-または3-チエニル、2-または3-フリル、2-, 4-または5-オキサゾリル、2-, 4-または5-チアゾリル、3-, 4-または5-ピラゾリル、2-, 4-または5-イミダゾリル、3-, 4-または5-イソオキサゾリル、3-, 4-または5-イソチアゾリル、3-または5-(1, 2, 4-オキサジアゾリル)、1, 3, 4-オキサジアゾリル、3-または5-(1, 2, 4-チアジアゾリル)、1, 3, 4-チアジアゾリル、4-または5-(1, 2, 3-チアジアゾリル)、1, 2, 5-チアジアゾリル、1, 2, 3-トリアゾリル、1, 2, 4-トリアゾリル、1H-または2H-テトラゾリル等の炭素原子以外に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等から選ばれたヘテロ原子を

1ないし4個含む5員芳香族複素環基、N-オキシド-2-, 3-または4-ピリジル, 2-, 4-または5-ピリミジニル, N-オキシド-2-, 4-または5-ピリミジニル, トリアジニル, オキサトリアジニル, 3-または4-ピリダジニル, ピラジニル, N-オキシド-3-または4-ピリダジニル等の炭素原子以外に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等から選ばれたヘテロ原子を1ないし4個含む6員芳香族複素環基、ベンゾフリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリル、テトラゾロ〔1, 5-b〕ピリダジニル、トリアゾロ〔4, 5-b〕ピリダジニル、ベンゾイミダゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、インドリジニル、キノリジニル, 1, 8-ナフチリジニル, プリニル, プテリジニル, ジベンゾフラニル, カルバゾリル, アクリジニル, フェナントリジニル, ベンゾオキサジニル, フェナジニル, フェノチアジニル, フェノキサジニル等の炭素原子以外に酸素原子、硫黄原子、窒素原子等から選ばれたヘテロ原子を1ないし4個含む2環性または3環性縮合芳香族複素環基等の炭素原子以外に例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を1ないし4個含む5ないし8員芳香族複素環基またはその縮合環等が用いられる。アルキル基、シクロアルキル基、アリール基または芳香族複素環基が有してしてもよい置換基は、前記炭素原子を介する基における置換基と同意義を有する。

【0014】上記R²としては、シアノ基、それぞれ置換されていてもよい、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基またはアルキルスルホニル基が好ましい。該アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基またはアルキルスルホニル基におけるアルキルは、前記と同意義を有する。アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基またはアルキルスルホニル基が有してしてもよい置換基は、前記炭素原子を介する基における置換基と同意義を有する。上記R³としては、水素、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、チオイソシアナート基、それぞれ置換されていてもよい、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基またはアルキルスルホニル基が好ましい。該それぞれ置換されていてもよい、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基またはアルキルスルホニル基は、前記と同意義を有する。R⁴としては、水素、置換されていてもよいアルキル基が好ましい。該置換されていてもよいアルキル基は、前記と同意義を有する。R⁵としては、水素またはハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)が好ましい。R⁶としては、水素、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、置換されていてもよいアルキル基が好ましい。該置換されていてもよいアルキル基は、前記と同意義を有する。R⁷としては、水素、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、置換されていてもよいアル

キル基が好ましい。該置換されていてもよいアルキル基は、前記と同意義を有する。R⁸としては、水素、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)が好ましい。Xとしては、窒素原子、N-オキシド、式C-R⁹ (式中、R⁹は水素、ニトロ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されてもよいアルコキシ基を示す)で表される基が好ましい。該置換されていてもよいアルキル基および置換されていてもよいアルコキシ基は、前記と同意義を有する。

10 【0015】本発明のアミノピラゾール誘導体の塩としては、農業化学上許容な塩であればよく、例えば塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸または、例えば酢酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、シュウ酸、コハク酸、安息香酸、ピクリン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸が用いられてもよい。本発明のアミノピラゾール誘導体がカルボキシ基やスルホ基等の酸性基を有している場合、塩基との塩を形成させていてもよく、該塩基としては例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、アンモニア等の無機塩基、ピリジン、コリジン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基等が用いられる。本発明のアミノピラゾール誘導体は分子内塩を形成する場合もあり、その場合も本発明に含まれる。

【0016】本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩を殺虫、殺菌もしくは除草剤として使用するにあたっては、一般に農業活性成分を殺虫、殺菌もしくは除草剤として使用する自体公知の方法によればよい。例えば本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩の一種または二種以上を使用目的によって適当な液体の担体に溶解させるか分散させ、または適当な固体担体と混合させるか吸着させ、乳剤、油剤、水和剤、粉剤、粒剤、錠剤、噴霧剤、軟膏等の剤型として使用する。これらの製剤は必要ならば例えば乳化剤、懸濁剤、展着剤、浸透剤、湿潤剤、粘着剤、安定剤等を添加してもよく、自体公知の方法で調製することができる。

【0017】本発明のアミノピラゾール誘導体を殺虫用途に用いる場合、殺虫組成物中の有効成分の含有割合は使用目的によって異なるが、通常、乳剤、水和剤等は1~90重量%程度、好ましくは5~70重量%程度が適当であり、油剤、粉剤等としては0.1~10重量%程度が適当であり、粒剤としては0.1~20重量%、好ましくは0.1~10重量%が適当であるが、使用目的によっては、これらの濃度を適宜変更してもよい。乳剤、水和剤等は使用に際して、水などで適宜希釈増量(例えば100~100,000倍)して散布する。使用する液体担体(溶剤)としては、例えば水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、

ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、ケロシン、灯油、燃料油、機械油等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の酸アミド類、酢酸エチル、酢酸ブチル、脂肪酸グリセリンエステル等のエステル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類等の溶媒が好ましい。これらは一種または二種以上を適当な割合で混合して適宜使用することができる。固体担体（希釈・増量剤）としては、例えば大豆粉、タバコ粉、小麦粉、木粉等の植物性粉末、カオリン、ベントナイト、酸性白土等のクレイ類、滑石粉、ロウ石粉等のタルク類、珪藻土、酵母粉等のシリカ類等の鉱物性粉末、炭酸カルシウム、アルミナ、硫黄粉末、活性炭等が用いられる。これらは一種または二種以上を適当な割合で混合して適宜使用することができる。

【0018】また軟膏基剤としては、例えばポリエチレングリコール、ペクチン、モノステアリン酸グリセリンエステル等の高級脂肪酸の多価アルコールエステル、メチルセルロース等のセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、ベントナイト、高級アルコール類、グリセリン等の多価アルコール、ワセリン、白色ワセリン、流動パラフィン、豚脂、各種植物油、ラノリン、脱水ラノリン、硬化油、樹脂類等の一種または二種以上、あるいはこれらに下記に示す各種界面活性剤を添加したもの等が適宜使用される。乳化剤、展着剤、浸透剤、分散剤等として使用される界面活性剤としては、必要に応じて石鹸類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類〔例、ノイゲン（商品名）、イー・エー142(E-A142（商品名）；第一工業製薬（株）製、ノナール（商品名）；東邦化学（株）製〕、アルキル硫酸塩類〔例、エマール10（商品名）、エマール40（商品名）；花王（株）製〕、アルキルスルホン酸塩類〔例、ネオゲン（商品名）、ネオゲンT（商品名）；第一工業製薬（株）製、ネオペレックス；花王（株）製〕、ポリエチレングリコールエーテル類〔例、ノニポール85（商品名）、ノニポール100（商品名）、ノニポール160（商品名）；三洋化成（株）製〕、多価アルコールエステル類〔例、トウイーン20（商品名）、トウイーン80（商品名）；花王（株）製〕等の非イオン系及びアニオン系界面活性剤が適宜用いられる。また、本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩と例えば他種の殺虫剤（例、ピレスロイド系殺虫剤、有機リン系殺虫剤、カルバメート系殺虫剤、天然殺虫剤など）、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物ホルモン剤、植物成長調節物質、殺菌剤（例、銅系殺菌剤、有機塩素系殺菌剤、有機硫黄系殺菌剤、フェノ

ール系殺菌剤など）、共力剤、誘引剤、忌避剤、色素、肥料等とを配合し、適宜使用することも可能である。

【0019】本発明化合物と混合して使用できる殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤の代表例を以下に示す。プロボクスル（propoxur）、イソプロカルブ（isoprocarb）、BPMC、キシリルカルブ（xylylcarb）、メトルカルブ（metolcarb）、XMC、エチオフェンカルブ（ethiofen carb）、カルバリル（carbaryl）、ピリミカーブ（pirimicarb）、ベンジオカルブ（bendiocarb）、カルボフラン（carbofuran）、フラチオカルブ（furathiocarb）、カルボスルファン（carbosulfan）、アミノスルフラン（aminosulfuran）、メソミル（methomyl）、フェンチオン（fenthion）、フェニトロチオン（fenitrothion）、プロバホス（propaphos）、シアノホス（cyanophos）、プロチオホス（prothiofos）、スルプロホス（sulprofos）、プロフェノホス（profenofos）、EPN、シアノフェンホス（cyanofenphos）、アセフェート（acephate）、オキシデプロホス（oxydeprofos）、ジスルホトン（disulfoton）、チオメトン（thiometon）、フェントエート（phenthoate）、マラソン（malathion）、ジメトエート（dimethoate）、バミドチオン（bamidolthion）、メカルバム（mecarbam）、トリクロルホン（trichlorphon）、ネイルド（naled）、ジクロルホス（dichlorvos）、クロロフェンビンホス（chlorofenvinphos）、テトラクロルビンホス（tetrachlorvinphos）、モノクロトホス（monocrotophos）、ホサロン（phosalone）、ジアリホス（dialifos）、クロルピリホス-メチル（chlorpyrifos-methyl）、クロルピリホス（chlorpyrifos）、ピリミホス-メチル（pirimiphos-methyl）、ダイアジノン（diazinon）、エトリムホス（etrimfos）、ピリダフェンチオン（pyridaphenthion）、キナルホス（quinalphos）、イソキサチオン（isoxathion）、メチダチオン（methidathion）、サリチオン（salithion）、シフルスリン（cyfluthrin）、パーメスリン（permethrin）、サイパーメスリン（cypermethrin）、デルタメスリン（deltamethrin）、シハロスリン（cyhalothrin）、フェンプロバスリン（fenpropathrin）、フェンバレレート（fenvalerate）、フルシスリネート（flucythrinate）、フルバリネート（flubalinate）、カルタップ（cartap）、チオシクラム（thiocyclam）、ブプロフェジン（buprofezin）、ジフルベンズロン（diflubenzuron）、エトフェンブロックス（etofenprox）、フサライド（fthalide）、バリダマイシンA（validamycin A）、メプロニル（mepronil）、フルトラニル（flutolanil）、ジクロメジン（商品名diclomezine）、ペンシクロン（pencycuron）、エジフェンホス（edifenphos）、イソプロチオラン（isoprothiolane）、トリシクラゾール（tricyclazole）、プロベナゾール（probenazole）、カスガマイシン（kasugamycin）、IBP、ベンスルタップ（bensultap）、ピラクロホス（pyraclopho

s)、フェリムゾン (ferimzon)、イミダクロプリド (imidacloprid)、ニテンピラム (nitenpyram)、シグマ-サイパーメスリン (sigma-cypermethrin)、フィプロニル (fipronil)、シラネオファン (silaneophane)、ノバリュロン (novaluron)、ハイドロブレン (hydroprene)、フルフェンブロックス (flufenprox)、テブフェンピラド (tebufenpyrad)、フェノキシカーブ (fenoxycarb)、フェナザキン (fenazaquin)、クロルフルアズロン (chlorfluazuron)、ジラルベンズロン (diflubenzuron)、テフルベンズロン (teflubenzuron)、ヘキサフルムロン (hexaflumuron)、フルフェノクスロン (flufenoxuron)、アラニカルブ (alanycarb)、ジアフェンチウロン (diafenthionuron)、クロフェンテジン (clofentezine)、フェンプロパトリン (fenpropatrin)、トラロメトリン (tralomethrin)、メトキサジアゾン (methoxadiazon)、フルアジナム (fluazinam)、オキメラノルア (okimeranolure)、クロルチオホス (chlorothiphos)、フォートレス (fortress)、レバミゾール (levamisol)、ジェノクロル (dienochlor)、クロエトカルブ (cloethocarb)、シクロプロトリン (cycloprothrin)、ベンフラカルブ (benfuracarb)、イソフェンホス (isofenphos)、アベルメクチン (avermectin)、ミルベマイシン (milbemycin)、フェノチオカルブ (fenothiocarb)、シロマジン (cyromazine)、フルシクロクスロン (flucycloxuron)、ブタチオホス (butathiofos)、フェンピロキシメート (fenpyroximate)、アクリナスリン (acrinathrin)、ベンフルスリン (benfluthrin)、ピリダベン (pyridaben)、ピリプロキシフェン (pyriproxyfen)、ヘキシチアゾクス (hexythiazox)、シクロプロトリン (cycloprothrin)、チェリトルア (cherrytlure)、スルフラミド (sulfluramid)、ダイアモルア (diamolure)、チオジカルブ (thiodicarb)、フェンプロパスリン (fenpropathrin)、ディアフェンチウロン (diafenthionuron)、フェナリモール (fenarimol)、フルピリミドール (flurprimidol)、フルオトリマゾール (fluotrimazole)、トリアジメホン (triadimefone)、トリアジメノール (triadimenol)、ジクロブタゾール (diclobutazol)、バクロブタゾール (baclobutazol)、ジニコナゾール (diniconazole)、ウニコナゾール (uniconazole)、トリフルミゾール (triflumizole)、プロピコナゾール (propiconazole)、フルトリアホル (flutriafol)、フルシラゾール (flusilazole)、ペンコナゾール (penconazole)、ブチオベート (butiobate)、プロクロラズ (prochloraz)、トリアベンセノール (triapenthenol)、E DDP、ピロキユロン (pyroquilon)、クロベンチアゾン (chlorobenthiadiazon)、ジネブ (zineb)、マネブ (maneb)、TPN、キャプタン (captan)、キャプタフォル (captafol)、ホルベット (folpet)、ジクロルフルアニド (dichlorfluaniid)、カルボキシ (carboxi

n)、オキシカルボキシ (oxycarboxin)、ピラカルボリド (pyracarbolid)、メベニル (mebenil)、フルカルバニル (furcarbanil)、シクラフラミド (cyclafuramid)、ベノダニル (benodanil)、グラノバックス (granovax)、チアベンダゾール (thiabendazole)、フベリダゾール (fuberidazole)、ベノミル (benomyl)、チオファネート-メチル (thiophanate-methyl)、サイベンダゾール (cypendazole)、カーベンダジン (carbenodazin)、ジクロゾリン (dichlozoline)、イプロジオン (iprodione)、ビンクロゾリン (vinclozolin)、プロシミドン (procymidone)、ミクロゾリン (myclozolin)、フタラキシル (ftalaxyl)、メタラキシル (metalaxyl)、オフレース (ofrace)、ベナラキシル (benalaxyl)、オキサデキシル (oxadixyl)、シプロフラム (cypofuram)、トリデモルフ (tridemorph)、フェンプロピモルフ (fenpropimorph)、トリフォリン (triforine)、トリアリモル (triarimol)、フェナリモル (fenarimol)、ビイタノール (bitetanol)、イマザリル (imazalil)、エタコナゾール (etaconazole)、バクロブトラゾール (baclobutrazol)、フェナプロニル (phenapronil)、ビニコナゾール (viniconazole)、エチリモル (ehtirimol)、ジメチリモル (dimethirimol)、フルオロイミド (fluoroimide)、ヒメキサゾール (hymexazol)、エタゾール (ethazol)、プロキシクロル (proxychlor)、ピラゾホス (pyrazophos)、プロチオカーブ (prothiocarb)、アリエッティ (aliette)、フェンプロピディン (fenpropidin)、フラベナゾール (flapenazole)、ピリフェノックス (pyrifenoxy)、ジエトフェンカルブ (diethofencarb)、ピバニピリム (pipanipirim)、クロジラコン (clozylacon)、ジフェノコナゾール (difenoconazole)、ジメトモルフ (dimethomorph)、フェンピクロニル (fempiclonil)、チシオフェン (thicyofen)、ブロムコナゾール (bromuconazole)、オプス (商品名、opus)、イプコナゾール (ipconazole)、ジメトコナゾール (dimetconazole)、ミクロブタニル (myclobutanil)、ミソチアゾール (mysothiazol)、チオイミコナゾール (thioimiconazole)、ザリラミド (zarilamid)、メトスルホバックス (metsulfovax)、ヘキサコナゾール (hexaconazole)、クインコナゾール (quinconazole)、テクロフタラム (tecloftalam)、トルクロホス-メチル (tolclofos-methyl)、フェンプロピディン (fenpropidin)、トリクラミド (triclaimide)、フルスルファミド (flusulfamide)、ベフラン (befran)、シプロコナゾール (cyproconazole)、テクロフタラム (tecloftalam)、フルコナゾール-シス (furconazole-cis)、フェネサニル (fenethanil)、ジメフルアゾール (dimefluazole)、エチルトリアノール (ethyltrianol)、テブコナゾール (tebuconazole)、オキシソリニック酸 (oxolinic acid)、ピリミディフェン (pyrimidifen)、テブフェノジド (tebufen

ozide)、ピメトロジン (pymetrozine)、AC303、603、チフルザミド (thifluzamide)、BC723、ピリメタニル (pyrimethanil)、フルキンコナゾール (fluquinconazole)、フェンブコナゾール (fenbuconazole)、Ro15-2405、アムプロピルホス (ampropyfos)、メパニペリム (mepanipyrin)、メトコナゾール (metconazole)、テトラコナゾール (tetraconazole)、ペニルピロール (penylpyrrole)、トリアゾキシド (triazoxide)、テブコナゾール (tebuconazole)、デバカーブ (debacarb)、ミソチアゾール (myxothiazol)、テフルスリン (tefluthrin)、NC-170、NC-184、ドラウイン (drawin)、フルメスリン (flumethrin)、クロルエトキシホス (chlorethoxyfos)、フォスチアゼート (fosthiazate)、ゼターメサイン (zetamethain)、チューリングエンシン (thuringiensin)、ベーターシフルスリン (beta-cyfluthrin)、シラフルオフェン (silaflofen)、フルプロキシフェン (fluproxyfen)、アルテミシディン (artemisinin)、プラレスリン (prallethrin)、ピリプロキシフェン (pyriproxyfen)、イミプロスリン (imiprothrin)、ルフエンウロン (lufenuron) 等。

【0020】本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩を含有してなる殺虫組成物は、衛生害虫、動植物寄生昆虫の防除に有効であって、害虫の寄生する動植物に直接散布するなど、昆虫に直接接触させることによって強い殺虫作用を示すが、場合によっては、薬剤を根、葉、茎等から植物に一旦吸収させた後、あるいは種子にコーティングして生育し、この植物を害虫が吸汁、咀嚼あるいはこれに接触することによっても殺虫作用を示す。本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩を含有してなる殺虫組成物は、具体的には、例えばナガメ (*Eurydema rugosum*)、イネクロカメムシ (*Scotinophara lurida*)、ホソヘリカメムシ (*Riptortus clavatus*)、ナシグンバイ (*Stephanitis nashi*)、ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、ヤノネカイガラムシ (*Unaspis yanonensis*)、ダイズアブラムシ (*Aphis glycines*)、ニセダイコンアブラムシ (*Lipaphis erysimi*)、ダイコンアブラムシ (*Brevicoryne brassicae*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、オンシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、タバココナジラミ (*Bemisia tabaci*)等の半翅目害虫、例えばハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、シロイチモジヨトウ (*Spodoptera exigua*)、コナガ (*Plutella xylostella*)、モンシロチョウ (*Pieris rapae crucivora*)、ニカメイガ (*Chilo suppressalis*)、タマナギンウワバ (*Autographa nigrisigna*)、タバコガ (*Helicoverpa assulta*)、タバコバッドワーム (*Heliothis virescens*)、アワヨトウ (*Pseudaleia separata*)、ヨトウガ (*amestra brassicae*)、リンゴカクモンハマキ (*Adoxophyes orana fasciata*)、ワ

タノメイガ (*Notarcha derogata*)、コブノメイガ (*Cnaphalocrocis medinalis*)、ジャガイモガ (*Phthorimaea operculella*)等の鱗翅目害虫、例えばチャノキイロアザミウマ (*Scirtothrips dorsalis*)、ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*)等のアザミウマ目害虫、例えばニジュウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctopunctata*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ (*Phyllotreta striolata*)、イネドロオイムシ (*Oulemaoryzae*)、イネゾウムシ (*Echinocnemus squameus*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、サザンコーンルートワーム (*Diabrotica undecimpunctata*)、コナハダ (*Leptinotarsa decemlineata*)等の甲虫目害虫、例えばイエバエ (*Musca domestica*)、アカイエカ (*Culex pipiens pallens*)、ウシアブ (*Tabanus trigonus*)、タマネギバエ (*Delia antiqua*)、タネバエ (*Delia platura*)等の双翅目害虫、例えばトノサマバッタ (*Locusta migratoria*)、コバネイナゴ (*Oxya japonica*)、ケラ (*Gryllotalpa africana*)等の直翅目害虫、例えばチャバネゴキブリ (*Blattella germanica*)、クロゴキブリ (*Periplaneta fuliginosa*)等のゴキブリ科害虫、例えばダイコクシロアリ (*Cryptotermes domesticus*)、イエシロアリ (*Coptotermes formosanus*)、ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*)等のシロアリ目害虫、例えばナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、ミカンハダニ (*Panonychus citri*)、カンザワハダニ (*Tetranychus kanzawai*)、ニセナミハダニ (*Tetranychus cinnabarinus*)、リンゴハダニ (*Panonychus ulmi*)、ミカンサビダニ (*Aculops pelekassi*)等のダニ目害虫、例えばイネシナガレセンチュウ (*Aphelenchoides besseyi*)等の線虫類などの防除に特に有効である。

【0021】本発明の殺虫組成物は、毒性が少なく安全で、優れた農薬である。そして本発明の殺虫剤は、従来の殺虫剤と同様の方法で用いることができ、その結果従来品に比べ優れた効果を発揮することができる。例えば本発明の殺虫剤は、対象の害虫に対して例えば育苗箱処理、作物の茎葉散布、虫体散布、水田の水中施用あるいは土壌処理などにより使用することができる。そしてその施用量は、施用時期、施用場所、施用方法等に応じて広範囲に変えることができるが、一般的にはヘクタール当たり有効成分 (アミノピラゾール誘導体またはその塩) が約0.3g~3,000g好ましくは約50g~1,000gとなるように施用することが望ましい。また本発明の殺虫剤が水和剤である場合には、有効成分の最終濃度が約0.1~1,000ppm好ましくは約10~500ppmの範囲となるように希釈して使用すればよい。

【0022】本発明のアミノピラゾール誘導体を殺菌組成物として用いる場合、本発明のアミノピラゾール誘導体が有する殺菌活性が妨げられない限り、必要に応じて一般に農園芸用組成物に用いられる添加剤を添加してもよい。このような添加剤としては、前述の、界面活性剤、液体または固体担体、軟膏基剤の他に酸化防止剤

(例えば、ジブチルヒドロキシトルエン、4, 4-チオビス-6-tert-ブチル-3-メチルフェノールなど)、色素(例えば、エリオグリーンB400(登録商標)など)、共力剤、乳化剤、懸濁剤、展着剤、浸透剤、湿潤剤、粘着剤、安定剤、固着剤、吸着剤などが用いられる。

【0023】本発明の殺菌組成物は、アミノピラゾール誘導体またはその塩の1種または2種以上と、所望によりそれ以外の有効成分1種または2種以上または(おおよそ)上記添加剤とを常法に従い混合することによって製造することができる。例えば、使用目的によって適当な液体担体に溶解または分散させる方法あるいは適当な固体担体と混合または吸着させる方法などによって混合し、一般に農園芸用製剤の製造に用いられるそれ自体公知の方法あるいはそれに準じる方法によって、例えば乳剤、油剤、噴霧剤、液剤、水和剤(例えば、顆粒水和剤など)、粉剤、錠剤、粒剤、ペースト、軟膏剤などの種々の製剤を製造することができる。

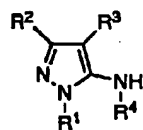
【0025】軟膏剤を製造する場合に用いられる軟膏基剤としては、前述の軟膏基剤が挙げられる。本発明の殺菌組成物中のアミノピラゾール誘導体またはその塩の含有割合は、製剤全量に対して、通常約0.1~80重量%、好ましくは約1~20重量%程度である。具体的には、乳剤、液剤、水和剤(例えば、顆粒水和剤)などで用いる場合は、通常約1~80重量%程度、好ましくは約1~20重量%程度が適当である。油剤、粉剤などで用いる場合は、通常約0.1~50重量%程度、好ましくは約1~20重量%程度が適当である。粒剤などで用いる場合は、通常約5~50重量%程度、好ましくは約1~20重量%程度が適当である。本発明の殺菌組成物において配合される他の農業活性成分(殺虫剤、殺ダニ剤および(または)殺菌剤)は製剤全量に対して、通常約1~80重量%程度、好ましくは約1~20重量%程度の範囲で使用される。上記有効成分以外の添加剤の含量は、農業活性成分の種類または含量、あるいは製剤の剤形などによって異なるが、通常約0.001~99.9重量%程度、好ましくは約1~99重量%程度である。より具体的には、組成物全量に対して、界面活性剤を通常約1~20重量%程度、好ましくは約1~15重量%、流動助剤を約1~20重量%程度、担体を約1~90重量%、好ましくは約1~70重量%を添加するのが好ましい。具体的には、液剤を製造する場合は、界面活性剤を通常約1~20重量%程度、好ましくは約1~10重量%程度と、水を約20~90重量%添加するのが好ましい。乳剤、水和剤(例えば、顆粒水和剤)などは使用に際して、水などで適宜希釈増量(例えば、約100~5,000倍)して散布するのがよい。本発明の殺菌組成物は上記のようにいかなる農園芸製剤にも適用できるが、例えば、液剤、顆粒水和剤、粉剤、粒剤、ペーストなどとして、好ましくは液剤、顆粒水和剤、粉剤、

ペーストなどとして、特に好ましくは液剤などとして使用することが好ましい。

【0026】本発明のアミノピラゾール誘導体を除草組成物として用いる場合、他の除草活性成分を混合して用いると、さらに作用が増大されるので有利である。該除草活性成分としては、例えば、スルホンアミド系除草剤などが挙げられる。この場合、本発明の化合物と該他の除草活性成分との比率は、例えば1:0.1~0.5(w/w)、より好ましくは1:0.2~0.4(w/w)である。また、殺虫剤、殺菌剤を混合して用いてもよく、その場合には、殺虫剤や殺菌剤の散布回数を省略することができる。該本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩と混合してもよい殺虫剤の例としては、前述の殺虫剤が挙げられる。上記した除草活性成分または殺虫剤と本発明のアミノピラゾール誘導体とを混合する場合、それらの混合割合は特に限定されないが、一般には、例えば、本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩1重量部に対して除草活性成分または殺虫剤を約0.01~0.5重量部、さらに好ましくは約0.1~0.3重量部の割合で配合するのが適当である。

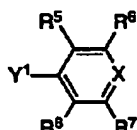
【0027】本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩を除草組成物として使用するに際しては、従来の除草組成物に用いられる自体公知の剤型が適用できる。該剤型としては、例えば不活性増量剤、希釈剤、界面活性剤等と混合して、粉剤、粒剤、水和剤、懸濁剤、水溶液等として用いられる。該不活性増量剤としては、例えば植物性粉末(例、大豆粉、小麦粉など)、鉱物性粉末(カオリン、ベントナイト、酸性白土、タルク、珪藻土、雲母粉など)などが用いられる。該希釈剤としては、例えば水、アルコール類(例、メタノール、エタノール、プロピルアルコールなど)、エーテル類(例、ジオキサン、テトラヒドロフランなど)、ケトン類(例、アセトン、メチルエチルケトンなど)、炭化水素類(例、クロシン、ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、ハロゲン化炭化水素類(メチレンクロリド、クロロホルムなど)などが挙げられる。該界面活性剤としては、例えばラウリルアルコールのエチレノキシド付加物、イソオクチルフェノール等のアルキルフェノールのエチレノキシド付加物などの非イオン性界面活性剤、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアリアルスルホン酸塩などの陰イオン界面活性剤などが挙げられる。本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩を含有してなる除草組成物の製造は、自体公知の農業除草組成物の製造法による。該製造法は、例えば上記した不活性増量剤、不活性希釈剤、界面活性剤等を本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩と混合することにより行われる。さらに、本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩を水に分散させて水分散剤として散布してもよい。又、アセトンやトルエンの如き有機溶剤に溶かして界面活性剤を

加えて一旦、乳剤とし、これを使用時に水に希釈した水分散剤として使用してもよい。該懸濁剤中における本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩の含有割合は、通常約0.5~20% (重量)、さらに好ましくは約5~15% (重量) 程度が望ましい。また、該界面活性剤の含有割合は、通常約1~30% (重量)、さらに好ましくは約5~20% (重量) 程度が望ましい。該懸濁剤は、主薬、界面活性剤および必要により増量剤などを添加し、混合することにより製造される。本発明の除草組成物は、種子の播種前又は後、土壌に混入又は散布してもよく、また植物に直接施用してもよい。土壌処理の場合には本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩を有効成分量として1ヘクタール当たり、約0.3g~3kg、好ましくは約50g~1kgの割合で用いる。また植物の葉面に噴霧する場合には、有効成分の最終濃度が約0.1~1000ppm、好ましくは約1~500ppmの濃度に希釈して用いる。

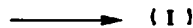


(II)

*



(III)



(I)

(式中、Y¹は脱離基を、他の記号は前記と同意義を有する)

上記Y¹で表される脱離基は、有機合成反応における置換反応で一般に用いられる脱離基が用いられる。好ましい具体例としては、例えばハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ハロゲン原子で1ないし5個置換されていてもよいC₁₋₁₁アシル基(例、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、トリフルオロアセチルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、ハロゲン原子で1ないし5個置換されていてもよいC₁₋₄アルキルスルホニルオキシ基(例、メタンスルホニルオキシ、エタンスルホニルオキシ、ブタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ等)、低級アルキル(例、メチル、エチル等)またはハロゲン原子で1ないし5個置換されていてもよいC₁₋₁₀アリールスルホニルオキシ基(例、ベンゼンスルホニルオキシ、p-トルエンスルホニルオキシ、p-プロモベンゼンスルホニルオキシ、メシチレンスルホニルオキシ等)が挙げられる。化合物(II)に対し化合物(III)は約0.8~1.5当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には大過剰量用いてもよい。本反応は、塩基の存在下で行って反応を有利に進行させることができる。塩基性物質としては、例えばアルカリ金属の炭酸塩(例、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等)、水酸化アルカリ金属(例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)、水酸化アルカリ土類金属(例、水酸化カルシウム等)、有機リチウム化合物(例、フェニルリチウム、ブチルリチウ

*【0028】本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩は、例えば化合物(I)またはその塩を製造する方法に準じて製造することができる。化合物(I)またはその塩は、例えば次のような方法(A)~(H)等によって製造することができる。下記の製法によって化合物(I)〔化合物(Ic)及び(Ig)を含む〕が遊離の化合物で得られる場合は上記した様な塩に、また塩の形で得られる場合は遊離の化合物に、それぞれ常法に従って変換することができる。また原料化合物が上記したような塩となりうる場合も同様に遊離のままのみならず塩として用いることができる。従って、下記の製法に用いられる原料化合物及び生成物については、その塩(例、前記の酸との塩等)も含めるものとする。

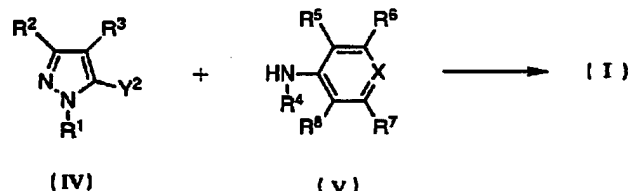
【0029】製造法(A):化合物(II)と化合物(III)を反応させることにより化合物(I)が製造される。

【化13】

ム等)、ナトリウムアミド、リチウムジイソプロピルアミド、水素化アルカリ金属(例、水素化ナトリウム、水素化カリウム等)、アルカリ金属アルコキシド(例、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等)、アルカリ金属(例、金属ナトリウム、金属カリウム等)などの無機塩基;アルキルアミン類(例、トリエチルアミン、トリブチルアミン等)、芳香族アミン類(例、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、ルチジン、コリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン等)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(以下DBUと略称する)などが用いられる。上記有機塩基はそれ自体溶媒として用いることもできる。塩基は化合物(II)に対して約0.5~1.0当量、好ましくは約0.8~2当量用いることができる。反応は無溶媒で行ってもよいが、通常は適当な溶媒中で行われる。このような溶媒としては例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(以下THFと略称する)、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、ジメチルスルホキシド(以下DMSOと略称する)等のスルホキシド類、N,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略称する)、N,N-ジメチルアセトアミド等の酸アミド類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等のアルコー

27

ル類、水等が用いられる。これらの溶媒は単独で用いることもできるし、また必要に応じて二種またはそれ以上の多種類を適当な割合（例、容量比1:1~1:10の割合）で混合して用いてもよい。反応混合物が均一でない場合には例えばトリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリ α -オクチルメチルアンモニウムクロリド、トリメチルデシルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩やクラウンエーテル類等の相間移動触媒の存在下に反応を行ってもよい。*



（式中、Y²は脱離基を、他の記号は前記と同意義を有する）
上記Y²で表される脱離基は、前記Y¹で表される脱離基と同意義を有する。本反応は、上記製造法（A）と同様の反応条件で行なうことができる。Y²としては、ハロ※20

*反応温度は通常、約-20~250℃、好ましくは約10~150℃、反応時間は通常、10分~50時間、好ましくは2~20時間の範囲である。本反応では、R⁶及びR⁸はハロゲン原子が好ましい。Y¹はハロゲン原子が好ましく、フッ素が特に好ましい。

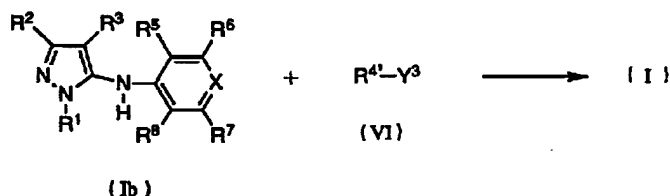
【0030】製造法（B）：化合物（IV）と化合物（V）とを反応させることにより、化合物（I）が製造される。

【化14】

※ゲン原子が好ましい。

【0031】製造法（C）：化合物（Ib）と化合物（V）とを反応させることにより、化合物（I）が製造される。

【化15】

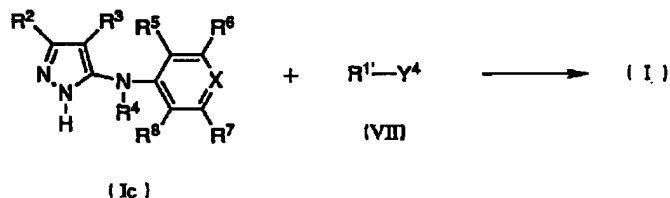


（式中Y³は脱離基を、R^{4'}は置換されていてもよい炭化水素基または硫黄を介する基を示し、他の記号は前記と同意義を有する）
上記Y³で表される脱離基は、前記Y¹で表される脱離基と同意義を有する。上記R^{4'}で表される置換されていてもよい炭化水素基および硫黄を介する基は前記と同意義★

★を有する。本反応は、上記製造法（A）と同様の反応条件で進行させることができる。

【0032】製造法（D）：化合物（Ic）と化合物（VI）とを反応させることにより、化合物（I）が製造される。

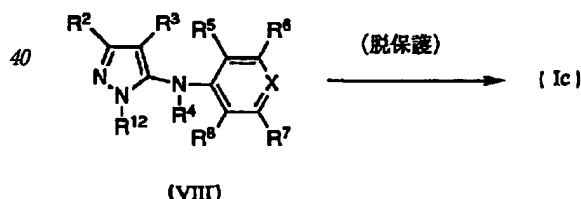
【化16】



（式中Y⁴は脱離基を、R^{1'}は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示し、他の記号は前記と同意義を有する）
上記Y⁴で表される脱離基は、前記Y¹で表される脱離基と同意義を有する。上記R^{1'}で表される置換されていてもよい炭化水素基および複素環基は前記と同意義を有する。本反応は、上記製造法（A）と同様の反応条件で進行させることができる。

【0033】製造法（E）：化合物（VIII）より化合物（Ic）が製造される。

【化17】

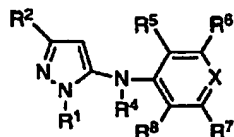


（式中R¹²は保護基を示し、他の記号は前記と同意義を示す。）

本反応は化合物（VIII）の脱保護化反応であり、R¹²に応じた自体公知の反応条件下で進行させることができる。R¹²としては、通常アミノ基の保護に用いられるは保護基が用いられる。該保護基の好ましい具体例として

29

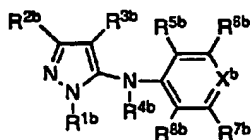
は、例えば *t*-ブチル、ベンジル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ベンジロキシカルボニル、ホルミル、アセチル、メトキシメチル、ベンジロキシメチル等が挙げられる。このような基の脱保護化条件及び $R^{1,2}$ のさらなる具体例は、例えばプロテクトィブグループズインオーガニックシンセシス (Protective Groups in Organic Synthesis) 第二版、セオドラグリーン及びピーターウッツ (Theodora W. Greene and Peter G. *



(Id)

(式中 Y^5 は脱離基を、 $R^{3'}$ はニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、ハロゲン原子、それぞれ置換されていてもよい、炭化水素基、複素環基または硫黄を介する基を示し、他の記号は前記と同意義を有する)

上記 Y^5 で表される脱離基としては、 Y^1 で表される脱離基の他に、水酸基、チオシアナト基、例えばジメチルアミノ等のモノーまたはジー置換されていてもよいアミノ基、例えばフタルイミド等のアミド基等が用いられる。上記 $R^{3'}$ で表されるハロゲン原子、それぞれ置換されていてもよい、炭化水素基、複素環基および硫黄を介する基は前記と同意義を有する。本反応の好ましい $R^{3'}$ は、例えばニトロ基、チオシアナト基、上記したようなハロゲン原子、例えばホルミル、アセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル等のハロゲンで置換されていてもよい C_{1-11} アシル基等である。化合物 (Id) に対し化合物 (IX) は反応に支障がない限り大過剰に用いることもできるが、通常は約0.8~1.5当量用いるのが好ましい。本反応は無溶媒または上記製造法 (A) で述べたような溶媒中で反応させる。これらの溶媒は単独、または必要に応じて二種またはそれ以上の多種類を適当な割合例えば1:1~1:10の割合で混合して用いてもよい。反応混合物が均一でない場合には例えば上記製造法 (A) で述べたような相間移動触媒の存在下に反応を行ってもよい。反※



(Ic)

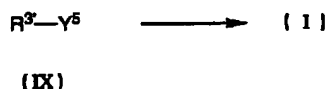
(式中 $R^{1b} \sim R^{6b}$ 及び X^b はそれぞれ $R^1 \sim R^6$ 及び X と同意義であるが、少なくとも一つはスルフィド結合 ($-S-$) またはオキシスルフィド結合 ($-S(O)-$) を有する基を示し、 $R^{1c} \sim R^{6c}$ 及び X^c はそれぞれ $R^1 \sim R^6$ 及び X と同意義であるが、少なくとも一つはオキシスルフィド結合 ($-S(O)-$) またはジオキシスルフィド結合 ($-S(O)_2-$) を有する基を示す)

30

*M. Wuts) 著、1991年 309~405頁、ジョンウィリーアンドサンズ社 (John Wiley & Sons, Inc.) (ニューヨーク) 等に詳しく記載されている。

【0034】製造法 (F) : 化合物 (Id) と化合物 (IX) とを反応させることにより、化合物 (I) が製造される。

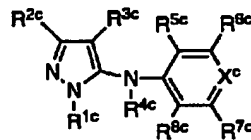
【化18】



※反応時間及び温度は化合物 (IX) によって異なるが、通常、約-100~250℃及び1分~10日の範囲である。本反応は化合物 (IX) の化合物 (Id) に対する求電子置換反応であり、酸性物質の存在下で行って反応を有利に進行させる場合がある。このような酸性物質性物質としては、例えば酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸等のハロゲン原子で置換されていてもよい C_{1-4} 低級カルボン酸、硫酸、リン酸、ホウフッ化水素酸、例えば塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化第二鉄、四塩化スズ、四塩化チタン、三フッ化ホウ素等のルイス酸等が用いられる。また、いわゆるフリーデルクラフツ (Friedel-Crafts) 反応やビルスマイヤー (Vilsmeier) 反応等の反応条件 (例えば、アドバンストオーガニックケミストリー (Advanced Organic Chemistry) 第二版、ジェリーマーチ (Jerry March) 著、1977年、473~505頁、マグローヒル (McGraw-Hill) 社一講談社) に従うこともできる。

【0034】製造法 (G) : 化合物 (Ie) を酸化することにより、分子内に少なくとも一つのオキシスルフィド結合 ($-S(O)-$) またはジオキシスルフィド結合 ($-S(O)_2-$) を有する化合物 (If) が製造される。

【化19】

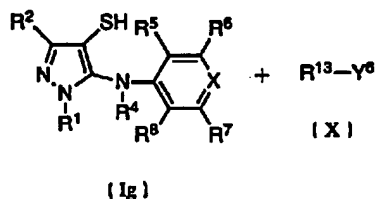


(If)

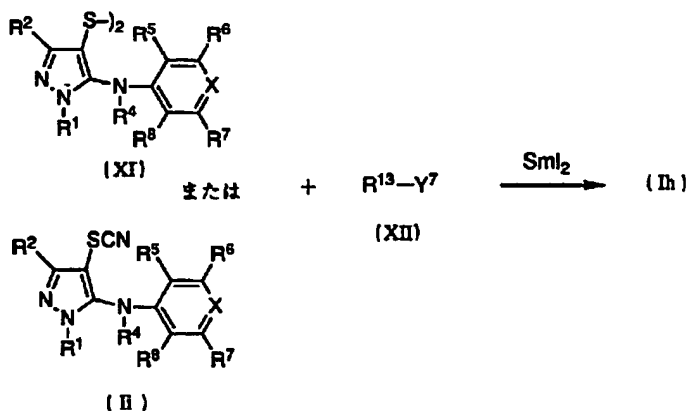
酸化剤としては、例えば過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、*m*-クロロ過安息香酸等の過酸類、例えばメタ過ヨウ素酸ナトリウム、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、オゾン、二酸化セレン、クロム酸、硝酸アセチル、硝酸ベンゾイル、ヨウ素、臭素、*N*-ブromoコハク酸イミド (NBS)、ヨードシルベンゼン、塩化スルフリルと含水シリカゲル、次亜塩素酸 *t*-ブチル、四酸化二窒素等が用いら

31

れる。反応は通常、方法(A)で述べたような溶媒中で行われる。これらの酸化剤は、導入されるべき酸素原子の数の約0.8~1.2倍当量用いられるのが好ましいが、場合によって、特にジオキススルフィド結合に酸化する場合はそれ以上の過剰量用いてもよい。反応温度、反応時間は用いる酸化剤によって異なるが、通常約0~100*



(式中R¹³はシアノ基、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、Y⁶は脱離基を示し、他の記号は前記と同意義を有する)
上記R¹³で表される置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基は前記と同意義を有する。上記Y⁶で示される脱離基としてはY¹及びY²として示されたような脱離基が用いられるが、特にR¹³が前述したようなパーフルオロアルキル基の場合は、化合物(X)として、例えばS-(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフェニウムトリフルオロメタンスルホナート※



(式中Y⁷は臭素またはヨウ素を示し、他の記号は前記と同意義を有する)

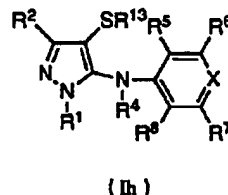
化合物(XI)または(II)に対し化合物(XII)及びヨウ化サマリウムは約0.8~5当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には大過剰量用いてもよい。本反応で用いられるヨウ化サマリウムは2価(SmI₂)が好ましい。反応は無溶媒で行ってもよいが、通常は上記製造法(A)で述べたような、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、飽和炭化水素類、エーテル類、ニトリル類、スルホキシド類、酸アミド類、エステル類等の溶媒中で行われる。反応温度は通常、約-100~200℃、好ましくは約-50~70℃、反応時間は通常、1分~50時間、好ましくは30分~5時間の範囲である。

32

*℃、10分~10日の間である。

【0035】製造法(H): 化合物(Ig)と化合物(X)とを反応させることにより、化合物(Ih)が製造される。

【化20】



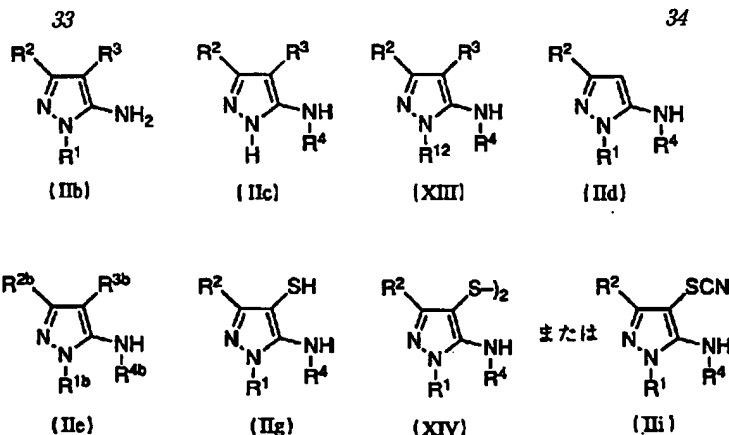
※(商品名、MEC-11)のようなMEC試薬(販売元、ダイキン化成販売(株))等を用いてもよい。本反応は、上記製造法(A)と同様の反応条件で進行させることができる。

【0036】製造法(I): ジスルフィド化合物(XI)またはチオシアナト化合物(II)と化合物(XII)とをヨウ化サマリウムの存在下で反応させることにより、化合物(Ih)が製造される。

【化21】

【0037】このようにして得られた化合物(I)〔(Ic)、(If)および(Ih)を含む〕またはその塩は公知の手段、例えば濃縮、減圧濃縮、蒸留、分留、溶媒抽出、液性変換、転溶、クロマトグラフィー、結晶化、再結晶等により単離精製することができる。上記製造方法の原料物質として使用される化合物のうち、化合物(I)は既知化合物が多く、公知またはそれと類似の方法で製造できる他、下記化合物(IIb)、(IIc)、(XII I)、(XII d)、(XII e)、(XII g)および(XIV)または(II i)を原料として、それぞれ上記した製造法(C)~(I)と同様もしくは準ずる製造法で製造することもできる。

【化22】

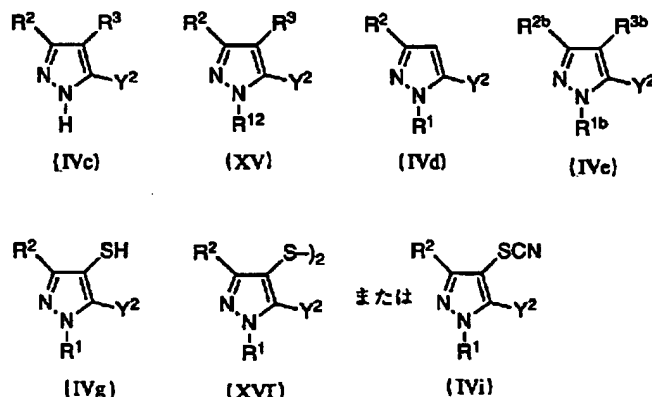


(式中の記号は前記と同意義を示す。)

化合物 (IV) も、自体公知またはそれと類似の方法で製造できる他、下記化合物 (IVc)、(XV)、(IVd)、(IVe)、(IVg) および (XVI) または (IVI) を原料と*

*して、それぞれ上記した製造法 (D) ~ (I) と同様もしくは準ずる方法で製造することもできる。

【化23】



(式中の記号は前記と同意義を示す。)

これら化合物 (II) および化合物 (IV) の製造法中の原料はいずれも市販されているか、公知またはそれと類似の方法または既に記述した製造法と同様の方法により製造できる。化合物 (Ib)、(Ic)、(Id)、(Ie)、

(Ig) および (II) は本発明化合物であり、例えば各化合物を原料としている方法以外の上記製造法 (A) ~ (I) により製造できる。化合物 (Ig) は化合物 (II) を水酸化アルカリ金属 (例、水酸化ナトリウムなど) 等のアルカリ性物質や水素化ホウ素ナトリウム等の還元性物質の存在下で加水分解させても製造することができる。化合物 (IIg) および化合物 (IVg) も同様に製造できる。化合物 (VIII) は、例えば本発明化合物と同様の方法で製造できる。化合物 (XI) は例えば本発明化合物と同様の方法で製造できる他、化合物 (Ig) を酸化させても製造することができる。酸化の反応条件は、例えば上記製造法 (G) に従ってもよいが、より穏和な酸化剤、すなわちジメチルスルホキシド (DMSO) や空気中の酸素等の使用が好ましい。DMSOを用いる場合は酢酸や過塩素酸等、空気酸化の場合は塩化第二鉄等の触媒を添加してもよい。化合物 (XIV) および化合物 (XV) も同様にそれぞれ化合物 (IIg) および化合物 (IV

g) を酸化しても製造できる。その他の原料はいずれも市販されているか、公知またはそれと類似の方法により製造できる。

【0038】

【作用】本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩は、優れた殺虫作用を有しており、このことは次の試験例からも明かである。

試験例1 ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*) に対する効果。

ダイズ幼植物 (単葉展開期) に、供試化合物 (下記実施例で得られる化合物の番号で示す) 5 mg をトウイーン (Tween) 20 (商品名) を含む 0.5 ml のアセトンで溶解し、3000倍希釈のダイン (武田薬品工業 (株) 製の展着剤) 水で所定濃度 (100 ppm) としてスプレーガンで薬液 20 ml / ポットを散布した。薬液が乾いた後、ダイズの単葉2枚を切り取り、アイスクリームカップに収め、ハスモンヨトウの3齢幼虫10頭を放ち、放虫後カップを室内 (25℃) に置き、5日後の死亡虫を数えた。死虫率は次式より計算し、結果を【表1】に示した。

$$\text{死虫率 (\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{放虫数}} \times 100$$

【表1】

化合物番号	死虫率 (%)	化合物番号	死虫率 (%)
5	100	69	100
6	100	72	100
7	100	73	100
10	100	74	100
11	100	75	100
12	100	76	100
13	100	77	100
15	100	78	100
16	100	79	100
22	100	80	100
24	100	81	100
32	100	88	100
33	100	89	100
36	100	90	100
43	100	93	100
45	100	95	100
46	100	96	100
49	100	97	100
50	100	103	100
56	100	104	100
58	100	(無処理)	0

【表1】より明らかなようには、本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩はハスモンヨトウに対して優れた殺虫効果を有している。

【0039】試験例2 ニカメイガ (*Chilo suppressalis*) に対する効果

育苗箱で育てた三〜四葉期イネ稚苗 (6, 7本/株植え) の茎葉に、供試化合物 (下記実施例で得られる化合物の No. で示す) 5 mgをトウイーン (tween) 20 (商品名) を含む0.5 mlのアセトンで溶解し、3000倍希釈のダイン水で所定濃度 (100ppm) としてスプレーガンで葉液20 ml/ポットを散布した。葉液が乾いた後、イネ稚苗を試験管 (直径 3 cm、高さ20 cm) に水道水5 mlと共に入れ、ニカメイガの3齢幼虫10頭を放った。この試験管を27℃の

恒温室に収容し、放虫5日後に 死亡虫を数え、食害程度を観察した。死虫率は試験例1に示した式より計算し、食害程度は以下の基準によって判定し、結果を【表2】に示した。

食害指数

0 : 食害が認められない。

1 : ごく僅かに (無処理区の1/10以下) 食害が認められる。

2 : 無処理区の1/2未満の食害が認められる。

3 : 無処理区の1/2以上の食害が認められる。

4 : 無処理区と同レベルの食害が認められる。

【表2】

37

38

化合物番号	死虫率(%)	食害指数	化合物番号	死虫率(%)	食害指数
4	100	1	59	100	0
5	100	1	60	100	1
6	100	0	61	100	2
7	100	3	65	100	3
8	100	1	69	100	0
10	100	0	72	100	1
11	100	1	73	100	0
12	100	0	74	100	0
13	100	0	75	100	1
20	100	1	76	100	3
22	100	2	78	100	1
23	100	1	79	100	0
24	100	1	80	100	1
32	100	1	81	100	0
33	100	0	88	100	1
34	100	1	89	100	0
36	100	0	90	100	0
45	100	0	91	100	4
46	100	0	93	100	1
49	100	0	97	100	1
50	100	0	103	100	0
56	100	0	104	100	1
57	100	4	105	100	4
58	100	1	(無処理)	0	4

〔表2〕より明らかなように、本発明のアミノピラゾール誘導体またはその塩はニカメイガに対して優れた殺虫効果を有している。

【0040】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定解釈されるべきものではない。実施例及び参考例のカラムクロマトグラフィーにおける溶出はTLC (Thin Layer Chromatography, 薄層クロマトグラフィー) による観察下に行われた。TLC観察においては、TLCプレートとしてメルク (Merck) 社製のキーゼルゲル60 F254 (70~230メッシュ) を、展開溶媒としてはカラムクロマトグラフィーで溶出溶媒として用いた溶媒を、検出法としてUV検出器を採用した。カラム用シリカゲルは同じくメルク社製のキーゼルゲル60 (70~230メッシュ) を用いた。NMRスペクトルはブルカーAC-200 P型スペクトロメーターで測定し、全 δ 値をppmで示した。プロトンNMR (^1H -NMR) の場合はテトラメチルシランを、フッ素NMR (^{19}F -NMR) の場合はトリクロロフルオロメタンをそれぞれ内部基準として用いた。展開溶媒として混合溶媒を用いる場合に括弧内に示した数値は各溶媒の容量混合比である。下記実施例で用いられた原料化合物のうち、参考例に記載のない化合物及び参考例の原料化合物は既知化合物であり、公知またはそれに準じた方法で製造できる。なお、下記参考例、実施例及び〔表3~8〕で用いる略号は、次のような意義を有する。

Me: メチル基、Et: エチル基、Pr: プロピル基、i-Pr:

イソプロピル基、Bu: ブチル基、i-Bu: イソブチル基、t-Bu: t-ブチル基、Ac: アセチル基、Ph: フェニル基、Ms: メタンスルホニル基、s: シングレット、br: ブロード (幅広い)、d: ダブルレット、dd: ダブルレットダブルレット、t: トリプレット、q: クワルテット、m: マルチプレット、J: 結合定数、Hz: ヘルツ、 CDCl_3 : 重クロロホルム、 $\text{DMSO}-d_6$: 重DMSO、%: 重量%、M.p.: 融点、B.p.: 沸点。また室温とあるのは約15~25℃を意味する。

【0041】参考例1

フェニルヒドラジン (0.35 ml, 3.55 mmol) をアセトニトリル (15 ml) に溶かして、室温で攪拌しながら 3,3-ジヒドロキシ-4,4,4-トリフルオロプロピロニトリル (0.50 g, 3.23 mmol) のアセトニトリル (5 ml) 溶液を5分間で滴下した。1.5時間攪拌した後、反応混合物を濃縮して残渣にヘキサンとジイソプロピルエーテルを加えて析出晶をろ取した。3-ヒドロキシ-4,4,4-トリフルオロ-3-(2-フェニルヒドラジノ)プロピロニトリルを淡褐色結晶として 0.61 g 得た。 ^1H NMR (CDCl_3): 3.02 (2H, s), 4.46 (1H, br. s), 5.40 (1H, br. s), 6.89~7.04 (3H, m), 7.23~7.30 (2H, m). ^{19}F NMR (CDCl_3): -82.22 (3F, s). 3-ヒドロキシ-4,4,4-トリフルオロ-3-(2-フェニルヒドラジノ)プロピロニトリル (260 mg, 1.06 mmol) とトルエン (5 ml) の混合物に酢酸 (0.5 ml) を加えて100℃で15分間攪拌した。反応混合物を濃縮して残渣にヘキサンを加えて析出晶をろ取し、5-アミノ-1-フェニル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-1) を淡褐色結晶として 240 mg得た。 ^1H NMR (CDCl_3): 3.9

2 (2H, br. s), 5.87 (1H, s), 7.42-7.58 (5H, m). ¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.48 (3F, s).

【0042】参考例2

(1-クロロ-2,2-トリフルオロエチリデン)マロンニトリル (9.03 g, 0.05 mol), 炭酸カリウム (10.37 g, 0.075 mol) 及びアセトニトリル (50 ml) の混合物にヒドラジン-水和物 (3.0 g, 0.06 mol) を30分かけて加えた。室温で6時間攪拌したのち不溶物をろ去し、ろ液を濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/エタノール=5/1) で精製し、5-アミノ-4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-2) を 6.1 g 得た。¹H NMR (DMSO-d₆): 6.87 (2H, s), 12.79 (1H, br. s). ¹⁹F NMR (DMSO-d₆): -61.91 (3F, s).

【0043】参考例3

濃硫酸 (13.4 ml) に氷冷下で亜硝酸ナトリウム (1.68 g, 24.0 mmol) を加え、30分間攪拌した。50~60℃に加熱して不溶物を完全に溶解させたのち、この溶液を5-アミノ-2-クロロピリジン (2.62 g, 20.0 mmol) の酢酸 (20 ml) 溶液に20℃で滴下した。2時間攪拌後、5℃に冷却し、塩化スズ (II) (12.0 g, 60.0 mmol) の濃塩酸 (13.4 ml) 溶液を加えた。2時間攪拌後、析出物を減圧ろ取し、エーテルで洗浄した。この結晶を水に溶解し、アンモニア水でpH 8~9とした後、酢酸エチルで4回抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、1.06 g の粗製の6-クロロ-3-ピリジルヒドラジン (参-3) を得た。¹H NMR (DMSO-d₆): 4.16 (2H, br. s), 7.11~7.21 (3H, m), 7.88 (1H, dd, J=2.5, 1.4 Hz).

【0044】参考例4

参考例3の製造法を参考にし、4-クロロ-3-メトキシフェニルヒドラジン (参-4) を粗結晶として得た。

【0045】参考例5

t-ブチルヒドラジン塩酸塩 (4.1 g, 33.03 mmol) をメタノール (25 ml) に溶かして室温で攪拌しながら(1-クロロ-2,2-トリフルオロエチリデン)マロンニトリル (2.0 g, 11.01 mmol) を一度に加えた。次に、氷冷下で攪拌しながらトリエチルアミン (4.6 ml, 33.03 mmol) のメタノール (5 ml) 溶液を15分間で滴下した。室温で15時間加熱還流下で1時間攪拌したのち、反応混合物に水を加えてクロロホルムで抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮した。残渣にヘキサンを加えて析出物をろ取し、5-アミノ-1-t-ブチル-4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-5) を淡黄色結晶として 2.52 g 得た。¹H NMR (CDCl₃): 1.65 (9H, s), 4.55 (2H, br. s). ¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.58 (3F, s).

【0046】参考例6~23

参考例5の製造法を参考に、(1-クロロ-2,2-トリフルオロエチリデン)マロンニトリルと相当するヒドラ

ジンを反応させ、以下の化合物を製造した。

5-アミノ-4-シアノ-1-イソプロピル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-6)

¹H NMR (DMSO-d₆): 1.30 (6H, d, J=6.5 Hz), 4.52 (1H, m), 7.05 (2H, br. s).

5-アミノ-4-シアノ-1-ネオペンチル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-7)

¹H NMR (DMSO-d₆): 0.92 (9H, s), 3.80 (2H, s), 7.06 (2H, br. s).

¹⁹F NMR (DMSO-d₆): -61.90 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-(2,2-トリフルオロエチル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-8)

Mp. 112.5~113.5℃.

¹H NMR (CDCl₃): 4.62 (2H, q, J=8.3 Hz), 4.75 (2H, br. s).

¹⁹F NMR (CDCl₃): -64.17 (3F, s), -70.54 (3F, t, J=9.2 Hz).

5-アミノ-4-シアノ-1-メトキシセチル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-9)

¹H NMR (DMSO-d₆): 3.71 (3H, s), 4.97 (2H, s), 7.26 (2H, br. s).

¹⁹F NMR (DMSO-d₆): -62.16 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-シクロヘキシル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-10)

¹H NMR (DMSO-d₆): 1.05~1.95 (10H, m), 4.14 (1H, m), 7.05 (2H, br. s).

¹⁹F NMR (DMSO-d₆): -61.66 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-フェニル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-11) Mp. 99.5~100℃

¹H NMR (DMSO-d₆): 7.17 (2H, s), 7.45~7.60 (5H, m).

¹⁹F NMR (DMSO-d₆): -62.14 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-(2-クロロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-12)

Mp. 146~147℃.

¹H NMR (DMSO-d₆): 7.53~7.74 (4H, m), 7.21 (2H, br. s).

¹⁹F NMR (DMSO-d₆): -62.33 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-(3-クロロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-13)

Mp. 190~192℃.

¹H NMR (CDCl₃): 7.52~7.64 (4H, m), 7.31 (2H, br. s).

¹⁹F NMR (CDCl₃): -62.27 (3F, s).

5-アミノ-1-(4-クロロフェニル)-4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-14)

¹H NMR (DMSO-d₆): 7.58 (4H, m), 7.23 (2H, br. s).

¹⁹F NMR (DMSO-d₆): -62.38 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-(4-メトキシフェニル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-15)

^1H NMR (DMSO- d_6): 3.83 (3H, s), 7.05 (2H, d, $J=8.8$ Hz), 7.11 (2H, br. s), 7.43 (2H, d, $J=8.8$ Hz).

^{19}F NMR (DMSO- d_6): -62.15 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-(4-ニトロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-16)

^1H NMR (DMSO- d_6): 7.87 (2H, d, $J=9.1$ Hz), 7.50 (2H, br. s), 8.39 (2H, d, $J=9.1$ Hz).

^{19}F NMR (DMSO- d_6): -62.56 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-(2,4-ジクロロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-17)

Mp. 147~148°C.

^1H NMR (DMSO- d_6): 7.29 (2H, s), 7.59~7.71 (2H, m), 7.91 (1H, d, $J=1.6$ Hz).

^{19}F NMR (DMSO- d_6): -62.39 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-(3,4-ジクロロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-18)

Mp. 158.5~160°C.

^1H NMR (DMSO- d_6): 7.34 (2H, s), 7.55 (1H, dd, $J=6.2, 2.5$ Hz), 7.83 (1H, dd, $J=6.5, 2.1$ Hz), 7.78 (1H, s).

^{19}F NMR (DMSO- d_6): -62.56 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-(3,5-ジクロロフェニル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-19)

Mp. 143~144°C.

^1H NMR (DMSO- d_6): 7.58 (1H, t, $J=4.9$ Hz), 8.94 (2H, d, $J=4.9$ Hz), 8.48 (2H, br. s).

^{19}F NMR (DMSO- d_6): -62.82 (3F, s).

5-アミノ-1-(4-クロロ-3-メトキシフェニル)-4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-20)

^1H NMR (DMSO- d_6): 3.92 (3H, s), 7.10 (1H, dd, $J=8.5, 2.3$ Hz), 7.27 (2H, s), 7.30 (1H, d, $J=2.3$ Hz), 7.60 (1H, d, $J=8.4$ Hz).

^{19}F NMR (DMSO- d_6): -62.20 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-(2-ピリジル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-21)

^1H NMR (DMSO- d_6): 7.44 (1H, t, $J=6.1$ Hz), 7.85 (1H, d, $J=7.5$ Hz), 8.07 (1H, t, $J=7.4$ Hz), 8.48 (2H, br. s), 8.52 (1H, d).

^{19}F NMR (DMSO- d_6): -62.69 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-(6-クロロ-3-ピリジル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-22)

^1H NMR (DMSO- d_6): 7.41 (2H, s), 7.72 (1H, d, $J=8.5$ Hz), 8.07 (1H, dd, $J=8.5, 2.8$ Hz), 8.63 (1H, d, $J=2.8$ Hz).

^{19}F NMR (DMSO- d_6): -62.44 (3F, s).

5-アミノ-4-シアノ-1-(2-ピリミジニル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-23)

^1H NMR (DMSO- d_6): 7.58 (1H, t, $J=4.9$ Hz), 8.94 (2H, d, $J=4.9$ Hz), 8.48 (2H, br. s).

^{19}F NMR (DMSO- d_6): -62.82 (3F, s).

【0047】参考例24

参考例5の製造法と同様にして、(1-クロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピリデン)マロンニトリルと *t*-ブチルヒドラジン塩酸塩を反応させ、5-アミノ-1-*t*-ブチル-4-シアノ-3-(ペンタフルオロエチル)ピラゾール (参-24) を得た。Mp. 78~79°C; ^1H NMR (CDCl₃): δ =1.64 (9H, s), 4.63 (2H, br. s). ^{19}F NMR (CDCl₃): δ =-114.11 (2F, q, $J=2.5$ Hz), -84.52 (3F, t, $J=2.5$ Hz).

【0048】参考例25

10 フェニルヒドラジン (0.9 ml, 9.17 mmol) とアセトニトリル (20 ml) の混合物に炭酸カリウム (1.27 g, 9.17 mmol) を加えて2°Cで攪拌しながら(1-クロロ-2,2,2-トリフルオロエチリデン)シアノ酢酸メチル (2.0 g, 9.32 mmol) をアセトニトリル (10 ml) に溶かした溶液を1時間で滴下した。室温で15時間攪拌し、反応混合物に水を加えてクロロホルムで抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮した。残渣にヘキサンを加えて析出晶をろ取して 5-アミノ-1-フェニル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール-4-カルボン酸メチル (参-25) を褐色結晶として 950 mg 得た。Mp. 96~98°C. ^1H NMR (CDCl₃): 3.88 (3H, s), 5.51 (2H, br. s), 7.48~7.55 (5H, m). ^{19}F NMR (CDCl₃): -63.95 (3F, s).

【0049】参考例26

4-(トリフルオロメチル)フェニルアセトニトリル (4.97 g, 0.0268 mol) のTHF (40 ml) 溶液に 1.62 M *t*-ブチルリチウムヘキサン溶液 (18.2 ml, 0.0295 mol) をアセトン-ドライアイス浴中で10分間で滴下した。20分かけて0°Cに昇温したのち、トリフルオロ酢酸エチル (4.20 g, 0.0295 mol) を0°Cで5分間で滴下した。30 反応混合物を室温で1時間、70°Cで4時間攪拌後、濃縮した。トルエン (50 ml) を加え、再び濃縮した。氷冷下、この濃縮残渣とジクロロメタン (80 ml) の混合物に五塩化リン (6.15 g, 0.0295 mol) を少しずつ加え、室温で8時間、加熱還流下で1時間攪拌した。カラムクロマトグラフィー用シリカゲル (10 g) を加え、不溶物をろ別し、不溶物をジクロロメタンで洗浄した。ろ液と洗液とを合わせて濃縮後、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ジクロロメタン/ヘキサン=1/1) で精製し、1.01 g の 3-クロロ-4,4,4-トリフルオロ-2-[4-(トリフルオロメチル)フェニル]-2-ブテンニトリル (粗製物) を得た。 ^1H NMR (CDCl₃): 7.65~7.83 (4H, m). ^{19}F NMR (CDCl₃): -64.91 (3F, s), -63.70 (3F, s). 粗製の3-クロロ-4,4,4-トリフルオロ-2-[4-(トリフルオロメチル)フェニル]-2-ブテンニトリル (1.00 g, 3.34 mmol)、*t*-ブチルヒドラジン塩酸塩 (0.624 g, 5.01 mmol) 及びメタノール (10 ml) の混合物に、氷冷下でトリエチルアミン (1.01 g, 10.01 mmol) を5分間で滴下した。反応混合物を同温度で30分、室温で2時間攪拌後、水 (80 ml) にあけた。ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、カラ

ムクロマトグラフィー（展開溶媒：ジクロロメタン／ヘキサン＝1／1）で精製し、得られたシロップ状固体をヘキサンで洗浄し、0.214 g の5-アミノ-1-*t*-ブチル-3-(トリフルオロメチル)-4-[4-(トリフルオロメチル)フェニル]ピラゾール（参-26）を得た。Mp. 114.5℃。¹H NMR (CDCl₃): 1.69 (9H, s), 3.71 (2H, br. s), 7.46 (2H, d-like, J=8.1 Hz), 7.67 (2H, d-like, J=8.1 Hz)。¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.02 (3F, s), -60.22 (3F, s)。

【0050】参考例27

アニリン (5 ml, 0.0549 mol)、濃塩酸 (12 ml, 0.144 mol)、水 (20 ml) の混合溶液に亜硝酸ナトリウム (4.1 g, 0.0576 mol) の水 (15 ml) 溶液を0℃以下で40分間で滴下したのち、0℃で20分間攪拌し、ジアゾニウム塩の溶液を得た。2,3-ジシアノプロピオン酸メチル (9.1 g, 0.0659 mol)、酢酸ナトリウム (7.0 g, 0.0853 mol)、エタノール (40 ml) の懸濁液に0℃以下で、氷水で冷却した上記ジアゾニウム塩の溶液を15分間で滴下した。室温で2時間攪拌後、ジクロロメタンで抽出した。有機層に濃アンモニア水 (20 ml) を加え、3時間攪拌した。不溶物をろ別後、ろ液を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後カラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／酢酸エチル＝12／1）で精製し、5.26 g の5-アミノ-3-シアノ-1-フェニルピラゾール（参-27）を得た。Mp. 75~77℃。¹H NMR (CDCl₃): 4.00 (2H, s), 5.97 (1H, s), 7.40~7.60 (7H, m)。

【0051】参考例28

t-ブチルヒドラジン塩酸塩 (1.25 g, 0.01 mol) のエタノール (10 ml) 溶液に、氷冷下テトラシアノエチレン (1.28 g, 10 mmol) を10分かけて加えた。室温で15時間攪拌した後、反応液に水 (20 ml) を注ぎ入れ激しく攪拌した。これに酢酸エチル (30 ml) を加え有機層を分液した。酢酸エチル (30 ml) で2回抽出し有機層と合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／エタノール＝9／1）で精製し、粗生成物を得た。これをイソプロピルアルコールで洗浄し乾燥後、5-アミノ-1-*t*-ブチル-3,4-ジシアノピラゾール（参-28）(0.12 g) を得た。¹H NMR (DMSO-*d*₆): 1.54 (9H, s), 6.96 (2H, br. s)。

【0052】参考例29

6-クロロ-3-ピリジルヒドラジン（参-3）(0.37 g, 2.58 mmol) 及びテトラシアノエチレン (0.34 g, 2.58 mmol) をエタノール中 70℃で4時間加熱した。反応液を冷却し、析出した結晶を減圧ろ取し、エタノールで洗浄した。0.31 g の5-アミノ-1-(6-クロロ-3-ピリジル)-3,4-ジシアノピラゾール（参-29）を得た。Mp. 238~239℃。¹H NMR (DMSO-*d*₆): 7.54 (2H, s), 7.75 (1H, d, J=8.5 Hz), 8.09 (1H, dd, J=8.5, 2.7 Hz), 8.64

(1H, d, J=2.7 Hz)。

【0053】参考例30

氷冷下、5-アミノ-3,4-ジシアノピラゾール (1.07 g, 8.04 mmol) の乾燥DMSO (6 ml) 溶液に、*t*-ブトキシカリウム (0.992 g, 8.84 mmol) を少しずつ加えたのち、クロロメチルメチルエーテル (0.712 g, 8.84 mmol) のアセトニトリル (1 ml) 溶液を5分間で滴下した。同温度で30分、室温で30分攪拌後、水(80 ml)にあげ、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、カラムクロマトグラフィー（展開溶媒：ジクロロメタン／メタノール＝20／1~15／1）で精製し、得られた固体をクロロホルムで洗浄し、0.78 g の5-アミノ-1-メトキシメチル-3,4-ジシアノピラゾール（参-30）を得た。Mp. 145~148℃。¹H NMR (DMSO-*d*₆): 3.27 (3H, s), 5.33 (2H, s), 7.47 (2H, br. s)。なお副生物として、0.13 g の3-アミノ-1-メトキシメチル-4,5-ジシアノピラゾールを得た。Mp. 106~109℃。¹H NMR (CDCl₃): 3.44 (3H, s), 4.49 (2H, br. s), 5.37 (2H, s)。

20 【0054】参考例31~37

参考例30の製造法と同様にして、相当する1位無置換のピラゾール誘導体とハロゲン化物とを反応させ、以下の化合物を製造した。

1) 5-アミノ-4-シアノ-1-エチル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール（参-31）

ハロゲン化物：プロモエタン。

Mp. 71~71.5℃。

¹H NMR (DMSO-*d*₆): 1.25 (3H, t, J=7.3 Hz), 4.99 (2H, q, J=7.2 Hz), 7.05 (2H, br. s)。

30 ¹⁹F NMR (DMSO-*d*₆): -61.89 (3F, s)。

2) 5-アミノ-3,4-ジシアノ-1-プロピルピラゾール（参-32）

ハロゲン化物：1-プロモプロパン。

¹H NMR (DMSO-*d*₆): 0.83 (3H, t, J=7.2 Hz), 1.62~1.73 (2H, m), 3.93 (2H, t, J=7.7 Hz), 7.24 (2H, br. s)。

3) 5-アミノ-4-シアノ-1-イソブチル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール（参-33）

ハロゲン化物：ヨウ化イソブチル。

40 ¹H NMR (DMSO-*d*₆): 0.85 (6H, d, J=6.9 Hz), 2.08 (1H, m), 3.79 (2H, d, J=7.3 Hz), 7.05 (2H, s)。

¹⁹F NMR (DMSO-*d*₆): -62.00 (3F, s)。

4) 5-アミノ-4-シアノ-1-メトキシメチル-3-メチルピラゾール（参-34）

ハロゲン化物：クロロメチルメチルエーテル。

¹H NMR (DMSO-*d*₆): 2.08 (3H, s), 3.22 (3H, s), 5.13 (2H, s), 6.74 (2H, s)。

5) 5-アミノ-4-シアノ-1-メトキシメチル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール（参-35）

50 ハロゲン化物：クロロメチルメチルエーテル。

Mp. 100.5~109℃

¹H NMR (DMSO-d₆): 3.26 (3H, s), 5.31 (2H, s), 7.30 (1H, s).

¹⁹F NMR (DMSO-d₆): -62.31 (3F, s).

6) 5-アミノ-1-ベンジル-3,4-ジシアノピラゾール (参-36)

ハロゲン化物: 塩化ベンジル。

Mp. 150.5~151.5℃.

¹H NMR (DMSO-d₆): 5.26 (2H, s), 7.17~7.44 (7H, m)

7) 5-アミノ-1-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-37)

ハロゲン化物: 5-ブromoメチル-2-クロロピリジン。

¹H NMR (DMSO-d₆): 5.30 (2H, s), 7.33 (2H, br. s), 7.52 (1H, d, J=8.1 Hz), 7.66 (1H, d, J=8.3 Hz), 8.35 (1H, d).

¹⁹F NMR (DMSO): -62.05 (3F, s).

【0055】参考例38

5-アミノ-3-シアノ-1-フェニルピラゾール (参-27) (1.0 g, 5.43 mmol) のジクロロメタン (10 ml) 溶液にN-クロロコハク酸イミド (0.8 g, 5.99 mmol) を加え、室温で2時間攪拌した。N-クロロコハク酸イミド (0.4 g, 3.00 mmol) を追加し、さらに2時間攪拌した。水 (20 ml) を加え、クロロホルムで抽出後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮残渣をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=2/1) で精製し、0.53 g の5-アミノ-4-クロロ-3-シアノ-1-フェニルピラゾール (参-38) を得た。Mp. 102~105℃. ¹H NMR (CDCl₃): 4.09 (2H, br. s), 7.41~7.60 (5H, m).

【0056】参考例39

チオシアン酸カリウム (3.38 g, 0.0348 mol) のメタノール (25 ml) 溶液に、臭素 (0.56 ml, 0.0109 mol) のメタノール (3 ml) 溶液を-70~-65℃で5分間で滴下した。同温度で15分間攪拌後、5-アミノ-3-シアノ-1-フェニルピラゾール (参-27) (2.0 g, 10.86 mmol) を加え、同温度で30分、室温で一晩攪拌した。反応混合物を水 (200 ml) にあけ、生じた固体をろ取した。この固体を酢酸エチルに溶解後、食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、ヘキサンで洗浄し、2.47 g の5-アミノ-3-シアノ-1-フェニル-4-チオシアナトピラゾール (参-39) を得た。Mp. 156~158℃. ¹H NMR (CDCl₃): 4.69 (2H, br. s), 7.42~7.70 (5H, m).

【0057】参考例40

5-アミノ-3-シアノ-1-フェニル-4-チオシアナトピラゾール (参-39) (1.0 g, 4.14 mmol)、ヨウ化メチル (2.6 ml, 0.0418 mol)、メタノール (15 ml) の混合溶液に水酸化カリウム (0.55 g, 8.33 mmol) 水溶液 (5 ml) を氷冷下15分間で滴下し、同温度で2時間攪拌した。水 (30 ml) を加えたのち濃塩酸でpH2とし、酢酸エチルで抽出した。食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネ

シウムで乾燥し、濃縮残渣をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/酢酸エチル=20/1) で精製し、0.74 g の5-アミノ-3-シアノ-4-メチルチオ-1-フェニルピラゾール (参-40) を得た。Mp. 104~105℃. ¹H NMR (CDCl₃): 2.31 (3H, s), 4.40 (2H, br. s), 7.40~7.59 (5H, m).

【0058】参考例41

参考例40の製造法を参考にして、5-アミノ-3-シアノ-4-エチルチオ-1-フェニルピラゾール (参-41) を得た。Mp. 93~94℃.

【0059】参考例42

水素化ホウ素ナトリウム (0.52 g, 0.0124 mol) のエタノール (20 ml) 懸濁液に室温で5-アミノ-3-シアノ-1-フェニル-4-チオシアナトピラゾール (参-39) (3.0 g, 12.43 mmol) を少しずつ加えた。30分間攪拌後、水 (60 ml) を加え、1 N塩酸でpH3とした。反応混合物を酢酸エチルで抽出し、食塩水で洗浄した。乾燥後、濃縮し、得られた結晶を少量の酢酸エチルで洗浄し、2.13 g のビス(5-アミノ-3-シアノ-1-フェニルピラゾール-4-イル)ジスルフィドを得た。Mp. 210℃以上 (分解). ¹H NMR (CDCl₃): 6.55 (4H, br. s), 7.43~7.67 (10H, m). ビス(5-アミノ-3-シアノ-1-フェニルピラゾール-4-イル)ジスルフィド (1.0 g, 2.32 mmol)、ヨウ化ベンタフルオロエチル (1.2 ml, 7.19 mmol)、THF (20 ml) の混合溶液にヨウ化サマリウム (II) THF 溶液 (58 ml, 5.8 mmol) を-40℃で滴下した。-30℃で2時間攪拌したのち、1 N塩酸 (50 ml) を加え、THF を留去した。混合物を酢酸エチルで抽出し、食塩水で洗浄した。乾燥後、濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=2/1) で精製した。0.48 g の5-アミノ-3-シアノ-4-ベンタフルオロエチルチオ-1-フェニルピラゾール (参-42) を得た。黄色液体。 ¹H NMR (CDCl₃): 4.58 (2H, br. s), 7.45~7.67 (5H, m). ¹⁹F NMR (CDCl₃): -93.34 (2F, q, J=3.1 Hz), -83.05 (3F, J=3.1 Hz).

【0060】参考例43

5-アミノ-4-シアノ-1-(2,2,2-トリフルオロエチル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-8) (870 mg, 3.71 mmol) と50%硫酸 (6 ml) の混合物を120℃で3時間攪拌し、濃硫酸 (11 ml) を加えてさらに同温度で20時間攪拌した。反応混合物を氷水 (100 g) にあけ、エーテルで洗浄した。水層を水酸化ナトリウムでpH13とした後、エーテルで抽出した。抽出液を水洗して溶媒を無水硫酸マグネシウムで乾燥して留去した。5-アミノ-1-(2,2,2-トリフルオロエチル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-43) を白色結晶として870 mg 得た。 ¹H NMR (CDCl₃): 3.69 (2H, br. s), 4.65 (2H, q, J=8.7 Hz), 5.91 (1H, s). ¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.79 (3F, s), -71.13 (3F, t, J=8.7 Hz).

【0061】参考例44

5-アミノ-1-*t*-ブチル-4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-5) (520 mg, 2.23 mmol) を THF (10 ml) に溶かして室温で攪拌しながら水素化ナトリウム (120 mg, 3.01 mmol) を加えた。水素の発泡が止まるまで室温で1時間攪拌した。ヨウ化メチル (0.60 ml, 10.04 mmol) を加えて室温で1.5時間攪拌した。反応混合物に水を加えてクロロホルムで抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮した。得られた油状物をシリカゲルで処理してクロロホルムで溶出した。1-*t*-ブチル-4-シアノ-5-メチルアミノ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-44) を白色結晶として 180 mg 得た。¹H NMR (CDCl₃): 1.61 (9H, s), 3.26 (3H, d, J=5.2 Hz), 4.20 (1H, br. s). ¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.58 (3F, s).

【0062】参考例45

t-ブチルヒドラジン塩酸塩 (30 g, 0.241 mol) と 4,4-トリフルオロアセト酢酸エチル (54 g, 0.285 mol) を酢酸 (150 ml) に溶解し、2時間加熱還流した。反応混合物を濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/2) で精製して1-*t*-ブチル-3-(トリフルオロメチル)-5-ヒドロキシピラゾールを白色粉末として 15.1 g 得た。Mp. 168~170°C. ¹H NMR (DMSO-d₆): 1.53 (9H, s), 5.70 (1H, s), 11.52 (1H, br. s). オキシ塩化リン (17.4 ml, 0.192 mol) に氷冷下 DMF (3.0 ml, 0.0388 mol) を15°C以下で滴下した。室温で30分間攪拌した後に1-*t*-ブチル-3-(トリフルオロメチル)-5-ヒドロキシピラゾール (4.0 g, 0.0192 mol) を加えた。30分間室温で攪拌後、110°Cで2時間加熱した。放冷後、氷水 (200 ml) にあけた。ジエチルエーテル (400 ml) で抽出し、5%水酸化ナトリウム水溶液 (200 ml) で洗浄した。無水硫酸マグネシウム上で乾燥後、減圧濃縮して得た粗生成物をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=2/1) で精製し、1-*t*-ブチル-5-クロロ-4-ホルミル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾールを黄色固体として 2.1 g 得た。¹H NMR (CDCl₃): 1.76 (9H, s), 9.97 (1H, s). 1-*t*-ブチル-5-クロロ-4-ホルミル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (2.1 g, 8.25 mmol) を DMF (20 ml) に溶解した。塩酸ヒドロキシルアミン (0.70 g, 9.77 mmol) を加え、5時間攪拌した後にオキシ塩化リン (1.8 ml, 0.0199 mol) を氷冷下20°C以下で滴下した。室温で4時間攪拌後、反応液を氷水 (100 g) に加えた。析出した結晶をろ取して1-*t*-ブチル-5-クロロ-4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-45) を黄色粉末として 1.60 g 得た。Mp. 54~57°C. ¹H NMR (CDCl₃): 1.74 (9H, s).

【0063】参考例46

参考例45の製造法を参考にして、5-クロロ-4-シアノ-1-フェニル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-46) を製造した。Mp. 79~80°C. ¹H NMR (CDCl₃):

7.57 (5H, s).

【0064】実施例1

5-アミノ-1-ベンジル-3,4-ジシアノピラゾール (参-36) (0.87 g, 3.90 mmol)、2,6-ジクロロ-1-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンゼン (0.999 g, 4.29 mmol)、炭酸カリウム (0.646 g, 4.68 mmol) 及び乾燥 DMSO (10 ml) の混合物を 60°C で16時間、90°C で6時間攪拌した。反応混合物を水 (50 ml) にあけ、クロロホルムで抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥、濃縮後、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ジクロロメタン) で精製し、1.42 g の 1-ベンジル-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アリニノ]-3,4-ジシアノピラゾール (化合物番号 (以下No.と略記) 49) を得た。Mp. 107~108°C. ¹H NMR (CDCl₃): 5.41 (2H, s), 6.03 (1H, br. s), 7.20~7.32 (2H, m), 7.37~7.48 (3H, m), 7.60 (2H, d-like, J=0.6 Hz). ¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.17 (3F, s). 元素分析 (C₁₉H₁₀Cl₂F₃N₅) 計算値 C: 52.31, H: 2.31, N: 16.05 実測値 C: 52.41, H: 2.46, N: 16.32. 上記実施例1と同様にして以下の化合物を製造した。括弧内は原料の5-アミノピラゾール誘導体である。No. 3 (5-アミノ-1-メチル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール)、No. 4 (5-アミノ-3,4-ジシアノ-1-メチルピラゾール)、No. 5 (参-31)、No. 6 (参-32)、No. 7 (参-6)、No. 8 (参-33)、No. 11 (参-5)、No. 22 (参-44)、No. 29 (参-26)、No. 32 (参-24)、No. 33 (参-28)、No. 34 (参-7)、No. 35 (参-43)、No. 36 (参-8)、No. 44 (参-34)、No. 45 (参-35)、No. 46 (参-30)、No. 48 (参-9)、No. 50 (参-37)、No. 51 (参-10)、No. 52 (5-アミノ-4-シアノ-3-メチル-1-フェニルピラゾール)、No. 53 (参-1)、No. 56 (参-11)、No. 65 (参-25)、No. 67 (参-27)、No. 68 (参-38)、No. 69 (5-アミノ-3,4-ジシアノ-1-フェニルピラゾール)、No. 72 (参-40)、No. 75 (参-41)、No. 80 (参-42)、No. 82 (5-アミノ-4-シアノ-3-メチルチオ-1-フェニルピラゾール)、No. 88 (参-12)、No. 89 (参-13)、No. 90 (参-14)、No. 91 (参-15)、No. 92 (参-16)、No. 93 (参-17)、No. 95 (参-18)、No. 96 (参-19)、No. 97 (参-20)、No. 100 (5-アミノ-1-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)フェニル]-3,4-ジシアノピラゾール)、No. 102 (参-21)、No. 103 (参-22)、No. 104 (参-29)、No. 105 (参-23)、No. 110 (5-アミノ-3,4-ジシアノピラゾール-1-カルボン酸メチル)。

【0065】実施例2

3,3-ジヒドロキシ-4,4-トリフルオロプロピロニトリル (2.03g, 13.09 mmol) と *t*-ブチルヒドラジン塩酸塩 (1.63 g, 13.09 mmol) をメタノール (5 ml) に溶かして室温で攪拌しながらトリエチルアミン (1.82 ml, 13.09 m

mol)を加えた。室温で3日間攪拌し、さらに *t*-ブチルヒドラジン塩酸塩 (1.63 g, 13.09 mmol) とトリエチルアミン (1.82 ml, 13.09 mmol) を加えた。90℃で2時間攪拌後、反応混合物に水を加えてクロロホルムで抽出した。抽出液を2 N塩酸で洗浄し、溶媒を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、留去した。粗製の5-アミノ-1-*t*-ブチル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾールを褐色油状物として1.0 g得た。この粗製物をDMSO (3 ml)に溶かして攪拌しながら、2,6-ジクロロ-1-フルオロ-4-(トリフルオロメチル)ベンゼン (1.0 g, 4.32 mmol) と炭酸カリウム (660 mg, 4.80 mmol) を加えて120℃で15時間攪拌した。反応混合物に水を加えてクロロホルムで抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥して濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=10/1) で精製して、1-*t*-ブチル-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (No. 9) を白色結晶として330 mg得た。¹H NMR (DMSO-*d*₆): 1.68 (9H, s), 6.08 (1H, s), 7.71 (1H, br. s), 7.89 (2H, s). ¹⁹F NMR (CDCl₃): -62.90 (3F, s), -63.05 (3F, s).

【0066】実施例3

3,5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン (0.50 g, 2.12 mmol) をDMF (5.0 ml) に溶解し、水素化ナトリウム (0.1 g, 2.50 mmol) を氷冷下10℃以下で加えた。15分間攪拌した後に5-クロロ-4-シアノ-1-フェニル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-46) (0.40 g, 1.47 mmol) をDMF (5.0 ml) に溶解して10℃以下で滴下した。室温で2時間攪拌した後に反応液を水 (50 ml) にあけた。塩酸を加えてpH=3とし、ジエチルエーテル100 mlで抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮して得た粗生成物をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/5) で精製して5-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)アニリノ]-4-シアノ-1-フェニル-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (No. 57) を白色粉末として0.47 g得た。Mp. 157~159℃。¹H NMR (DMSO-*d*₆): 7.48~7.74 (8H, m), 9.94 (1H, s). 上記実施例3の製造法を参考にし、原料化合物 (参-46) と、2,6-ジクロロ-4-ニトロアニリン及び2,6-ジプロモ-4-(トリフルオロメチル)アニリンとを反応させ、No. 58及びNo. 59をそれぞれ製造した。

【0067】実施例4

1-*t*-ブチル-5-クロロ-4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-45) (0.40 g, 1.59 mmol) と2-クロロ-4-アミノピリジン (0.20 g, 1.56 mmol) をDMSO (5.0 ml) に溶解した。炭酸カリウム (0.3 g, 2.17 mmol) を加えて100℃で3時間加熱し、反応液を氷水 (50 ml) にあけた。塩酸を加えてpH3とし、酢酸エチル (100 ml) で抽出した。無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧濃縮して得た粗生成物をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/2) で精

製して5-(2-クロロ-4-ピリジルアミノ)-1-*t*-ブチル-4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (No. 19) を白色粉末として0.15 g得た。Mp. 198~201℃。¹H NMR (CDCl₃): 1.66 (9H, s), 6.51 (1H, dd, J=5.7, 2.2 Hz), 6.62 (1H, d, J=2.2 Hz), 8.17 (1H, d, J=5.7 Hz). 上記実施例4の製造法を参考に以下化合物を製造した。括弧内は原料の5-クロロピラゾール誘導体及びアリールアミン誘導体である。No. 10 (参-45及び2,6-ジプロモ-4-(トリフルオロメチル)アニリン)、No. 12 (参-45及び2,6-ジクロロ-4-シアノアニリン)、No. 13 (参-45及び2,6-ジクロロ-4-ニトロアニリン)、No. 14 (参-45及び2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメトキシ)アニリン)、No. 15 (参-45及び2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチルチオ)アニリン)、No. 20 (参-45及び3,5-ジクロロ-4-アミノピリジン)、No. 60 (参-46及び3,5-ジクロロ-4-アミノピリジン)、No. 61 (参-46及び2-クロロ-4-アミノピリジン)。

【0068】実施例5

1-*t*-ブチル-5-クロロ-4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (参-45) (0.40 g, 1.59 mmol) と3,5-ビス(トリフルオロメチル)アニリン (0.30 g, 1.27 mmol) をTHF (10 ml) に溶解し、*t*-ブトキシカリウム (0.2 g, 1.60 mmol) を氷冷下で加えた。1時間攪拌後反応液を氷水50 mlにあげ、塩酸を加えてpH3とした。酢酸エチル (100 ml) で抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧濃縮して得た粗生成物をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム) で精製し、5-[3,5-ビス(トリフルオロメチル)アニリノ]-1-*t*-ブチル-4-シアノ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (No. 18) を白色粉末として0.16 g得た。Mp. 180~182℃。¹H NMR (CDCl₃): 1.67 (9H, s), 5.81 (1H, br. s), 7.09 (2H, s), 7.94 (1H, s).

【0069】実施例6

1-*t*-ブチル-4-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (No. 11) (400 mg, 0.90 mmol) をTHF (13 ml) に溶かし、室温で攪拌しながら水素化ナトリウム (60 mg, 1.50 mmol) を加えた。水素の発泡が止まるまで室温で50分間攪拌した。メトキシメチルクロライド (0.13 ml, 1.50 mmol) を加えて室温で15時間、加熱還流下で4時間攪拌した。反応混合物に水を加えてクロロホルムで抽出した。抽出液を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮後、1-*t*-ブチル-4-シアノ-5-[N-メチル-2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (No. 23) を白色結晶として470 mg得た。Mp. 87~89℃。¹H NMR (CDCl₃): 1.42 (9H, s), 3.40 (3H, s), 5.24 (2H, s), 7.63 (2H, d, J=0.6 Hz). ¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.37 (3F, s), -63.39 (3F, s). 上記実施例6の製造法と同様にして、No. 11と無水

酢酸とを反応させ、No. 24 を、No. 62 とヨウ化メチルとを反応させ No. 63 をそれぞれ製造した。

【0070】実施例7

濃硫酸 (1.2 g) に、5℃で1-*t*-ブチル-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (No. 9) (330 mg, 0.78 mmol) を加えた。反応溶液を-5℃に冷却し、0℃で調製した濃硫酸 (0.5 g) と61%硝酸 (0.14 g, 1.41 mmol) の混合物を10分間で滴下した。30分間で室温に戻した後、室温で15時間攪拌した。さらに61%硝酸 (0.1 g, 1.01 mmol) を加えて室温で15時間攪拌した。反応混合物を氷水 (20 g) にあけて、クロロホルムで抽出した。抽出液を2N水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。残渣をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=4/1) で精製して 5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-4-ニトロ-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (No. 1) を黄色結晶として 70 mg 得た。Mp. 93~97℃。¹H NMR (DMSO-*d*₆): 7.77 (2H, s), 9.26 (1H, br. s), 13.22 (1H, br. s)。¹⁹F NMR (CDCl₃): -62.99 (3F, s), -63.97 (3F, br. s)。

【0071】実施例8

濃硫酸 (2.0 ml) に、2℃で攪拌しながら5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-1-(2,2,2-トリフルオロエチル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (No. 35) (460 mg, 1.03 mmol) を加えた。次に61%硝酸 (190 mg, 1.85 mmol) を加え、濃硫酸をさらに3.5 ml加えた。室温で20時間攪拌し、反応混合物に氷 (20 g) を加えて生じた結晶をろ取した。結晶を水洗後、クロロホルムに溶かし、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮残渣をカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=2/1) で精製して 5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-4-ニトロ-1-(2,2,2-トリフルオロエチル)-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (No. 43) を淡褐色結晶として 140 mg 得た。Mp. 85~88℃。¹H NMR (CDCl₃): 4.53 (2H, q, J=8.0 Hz), 7.65 (1H, br. s), 7.71 (2H, s)。¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.29 (3F, s), -64.47 (3F, br. s), -70.31 (3F, t, J=7.8Hz)。

【0072】実施例9

5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-3-(トリフルオロメチル)-1-フェニルピラゾール (No. 53) (840 mg, 2.00 mmol) をジクロロメタン (5 ml) に溶かして室温で攪拌しながらN-ヨードコハク酸イミド (450 mg, 2.00 mmol) を加えた。4時間攪拌し、反応混合物を重曹水、チオ硫酸ナトリウム水溶液、水の順で洗浄し、溶媒を乾燥した後、留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/クロロホルム=1/1) で精製して 5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-4-ヨード-3-(トリフルオロメチル)-1-フェニルピラゾール (No. 55) を褐色油状物として 420

mg 得た。¹H NMR (CDCl₃): 6.02 (1H, br. s), 7.38~7.57 (7H, m)。¹⁹F NMR (CDCl₃): -62.89 (3F, s), -63.42 (3F, s)。上記実施例9の製造法と同様にして、No. 53 とN-プロモコハク酸イミドとを反応させ、No. 54 を製造した。

【0073】実施例10

チオシアン酸カリウム (1.84 g, 18.93 mol) のメタノール (12 ml) 溶液に、臭素 (0.36 ml, 6.99 mol) を-60℃で5分間で滴下した。同温度で15分間攪拌後、3-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-1-フェニルピラゾール (No. 67) (2.5 g, 6.29 mmol) を加え、同温度で30分、室温で一晩攪拌した。反応混合物を水 (80 ml) にあけ、酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=4/1) で精製し、1.70 g の3-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-1-フェニル-4-チオシアナトピラゾール (No. 70) を得た。Mp. 146~148℃。¹H NMR (CDCl₃): 6.26 (1H, br. s), 7.40~7.60 (7H, m)。¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.18 (3F, s)。上記実施例10の製造法を参考にし、No. 53 を原料として No. 62 を製造した。

【0074】実施例11

3-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-4-メチルチオ-1-フェニルピラゾール (No. 72) (0.5 g, 1.13 mmol) のジクロロメタン (10 ml) 溶液にメタクロロ過安息香酸 (0.25 g, 1.16 mmol) を氷冷下で少しずつ加えたのち、室温で一晩攪拌した。反応混合物に水 (20 ml) を加え、亜硫酸ナトリウムで過剰のメタクロロ過安息香酸を分解した。炭酸カリウムでpH 11としたのち分液し、水層をジクロロメタンで抽出した。有機層を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮後、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/酢酸エチル=4/1) で精製し、0.45 g の3-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-4-メチルスルフィニル-1-フェニルピラゾール (No. 73) を得た。Mp. 167~168℃ (分解)。¹H NMR (CDCl₃): 3.12 (3H, s), 7.12~7.47 (7H, m), 7.71 (1H, s)。¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.37 (3F, s)。

元素分析 (C₁₈H₁₁Cl₂F₃N₄OS) 計算値 C: 47.07, H: 2.41, N: 12.20 実測値 C: 46.96, H: 2.52, N: 12.30。

上記実施例11の製造法と同様にして、No. 75 を原料として No. 76 を、No. 82 を原料として No. 86 をそれぞれ製造した。

【0075】実施例12

メタクロロ過安息香酸を 0.56 g (2.60 mmol) 用いた以外は実施例11と同様に反応させ、0.52 g の3-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-4-メチルスルホニル-1-フェニルピラゾール (No. 74) を得た。Mp. 167~168℃。¹H NMR (CDCl₃): 3.30 (3H,

53

s), 7.15~7.30 (7H, m), 7.39 (1H, br. s). ^{19}F NMR (CDCl_3): -63.58 (3F, s).

元素分析 ($\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$) 計算値 C: 45.49, H: 2.33, N: 11.79 実測値 C: 45.42, H: 2.40, N: 11.82.

上記実施例 1 の製造法と同様にして、No. 75 を原料として No. 77 を、No. 82 を原料として No. 87 をそれぞれ製造した。

【0076】実施例 13

3-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-1-フェニル-4-(トリフルオロメチルチオ)ピラゾール (No. 78) (0.5 g, 1.01 mmol) のジクロロメタン (8 ml) 溶液にメタクロロ過安息香酸 (0.24 g, 1.11 mmol) を加え、室温で2日間攪拌した。メタクロロ過安息香酸 (0.11 g, 0.51 mmol) を追加し、さらに4日間攪拌後、反応混合物に水 (50 ml) を加え、亜硫酸ナトリウムで過剰のメタクロロ過安息香酸を分解した。炭酸カリウムで pH 11 としたのち分液し、水層をクロロホルムで抽出した。有機層を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮後、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒: クロロホルム/ヘキサン=2/1~クロロホルム/酢酸エチル=20/1) で精製し、0.24 g の3-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-1-フェニル-4-(トリフルオロメチルスルフィニル)ピラゾール (No. 79) を得た。Mp. 106~107°C. ^1H NMR (CDCl_3): 7.11~7.32 (6H, m), 7.40 (1H, br. s), 7.58 (1H, s). ^{19}F NMR (CDCl_3): -73.00 (3F, s), -63.58 (3F, s).

元素分析 ($\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$) 計算値 C: 42.12, H: 1.57, N: 10.92 実測値 C: 42.09, H: 1.62, N: 10.79.

上記実施例 13 の製造法と同様にして、No. 15 を原料として No. 16 を、No. 80 を原料として No. 81 をそれぞれ製造した。

【0077】実施例 14

水素化ホウ素ナトリウム (0.19 g, 4.52 mmol) のエタノール (10 ml) 懸濁液に、3-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-1-フェニル-4-チオシアナトピラゾール (No. 70) (1.4 g, 3.08 mmol) を少しずつ加えた。室温で1時間攪拌後、水 (30 ml) にあけ、濃塩酸で pH 3 に調節した。クロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮した。粗製の3-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-4-メルカプト-1-フェニルピラゾールを黄色油状物として 1.43 g 得た。水素化ナトリウム (0.19 g, 4.52 mmol) の THF (10 ml) 懸濁液に氷冷下で上記粗製物を加え、室温に戻して15分間攪拌した。-50°C 以下でS-(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフェニウム

54

トリフルオロメタンスルホナート (ダイキンファインケミカル研究所製、商品名: MEC-11) (1.40 g, 3.08 mmol) を少しずつ加え、-60°C で1時間攪拌した。室温に戻し、水 (20 ml) を加え、1N塩酸で pH 3 とした。酢酸エチルで抽出後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮残渣をカラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=5/1及びクロロホルム/ヘキサン=3/2) で精製し、0.78 g の3-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-1-フェニル-4-(トリフルオロメチルチオ)ピラゾール (No. 78) を得た。Mp. 148~149°C. ^1H NMR (CDCl_3): 6.24 (1H, s), 7.32~7.57 (7H, m). ^{19}F NMR (CDCl_3): -63.21 (3F, s), -43.40 (3F, s).

元素分析 ($\text{C}_{18}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_4\text{S}$) 計算値 C: 43.48, H: 1.62, N: 11.27 実測値 C: 43.31, H: 1.69, N: 11.48.

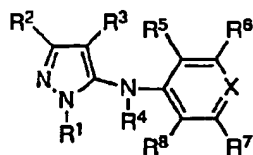
【0078】実施例 15

水 (2 ml) と濃硫酸 (8 ml) の混合物に80°Cで1-トピル-4-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (No. 11) (680 mg, 1.52 mmol) を10分間で加え、同温度で5分間攪拌した。反応混合物を氷水にあげ、生じた固体をろ取り、粗製の5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール-4-カルボキサミドを0.70 g 得た。 ^1H NMR (CDCl_3): 5.80 (2H, br. s), 7.71 (2H, m), 8.96 (1H, br. s), 9.35 (1H, br. s).

^{19}F NMR (CDCl_3): -63.44 (3F, s), -61.74 (3F, s). この粗製物 (0.70 g)、2,4-ビス(4-メトキシフェニル)-1,3-ジチア-2,4-ジフオスフェタン-2,4-ジスルフィド (ローソン試薬 (Lawesson's Reagent)) (0.69g, 1.71 mmol)、ジオキサソ (10 ml) の混合物を加熱還流下で2日間攪拌した。反応混合物を濃縮後、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル=2/1) で精製し、4-シアノ-5-[2,6-ジクロロ-4-(トリフルオロメチル)アニリノ]-3-(トリフルオロメチル)ピラゾール (No. 2) を0.20 g 得た。Mp. 177~178°C. ^1H NMR (CDCl_3): 7.06 (1H, br. s), 7.68 (2H, s), 9.00 (1H, br. s). ^{19}F NMR (CDCl_3): -63.66 (3F, s), -63.38 (3F, s).

【0079】上記実施例及び本発明に記載の製造法に従い製造できる本発明化合物の例を、上記実施例で得た化合物も含め、下記〔表3~8〕に示す。

【表3】



No.	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	R^6	R^7	R^8	X	融点 (°C)
1	H	CF_3	NO_2	H	Cl	H	H	Cl	C- CF_3	93~97
2	H	CF_3	CN	H	Cl	H	H	Cl	C- CF_3	177~179
3	Me	CF_3	H	H	Cl	H	H	Cl	C- CF_3	137~138
4	Me	CN	CN	H	Cl	H	H	Cl	C- CF_3	211.5~212.5
5	Et	CF_3	CN	H	Cl	H	H	Cl	C- CF_3	103~104
6	Pr	CN	CN	H	Cl	H	H	Cl	C- CF_3	155~156.5
7	<i>i</i> -Pr	CF_3	CN	H	Cl	H	H	Cl	C- CF_3	150~151
8	<i>i</i> -Bu	CF_3	CN	H	Cl	H	H	Cl	C- CF_3	107~108
9	<i>t</i> -Bu	CF_3	H	H	Cl	H	H	Cl	C- CF_3	0
10	<i>t</i> -Bu	CF_3	CN	H	Br	H	H	Br	C- CF_3	130~132
11	<i>t</i> -Bu	CF_3	CN	H	Cl	H	H	Cl	C- CF_3	127.5~128.5
12	<i>t</i> -Bu	CF_3	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CN	139~140
13	<i>t</i> -Bu	CF_3	CN	H	Cl	H	H	Cl	C- NO_2	144~146
14	<i>t</i> -Bu	CF_3	CN	H	Cl	H	H	Cl	C- OCF_3	124~127
15	<i>t</i> -Bu	CF_3	CN	H	Cl	H	H	Cl	C- SCF_3	94~97
16	<i>t</i> -Bu	CF_3	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-S(O) CF_3	58~62
17	<i>t</i> -Bu	CF_3	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-S(O) $_2CF_3$	
18	<i>t</i> -Bu	CF_3	CN	H	H	CF_3	CF_3	H	CH	180~182

【表4】

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	X	融点 (°C)
19	<i>t</i> -Bu	CF ₃	CN	H	H	Cl	H	H	N	198~201
20	<i>t</i> -Bu	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	N	132~135
21	<i>t</i> -Bu	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	N(O)	
22	<i>t</i> -Bu	CF ₃	CN	Me	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	119~121
23	<i>t</i> -Bu	CF ₃	CN	MeOCH ₂	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	87~89
24	<i>t</i> -Bu	CF ₃	CN	Ac	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	(77~77.5) ^{b)}
25	<i>t</i> -Bu	CF ₃	CN	Cl ₃ CS	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
26	<i>t</i> -Bu	CF ₃	CN	MeS(O) ₂	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
27	<i>t</i> -Bu	CF ₃	CN	<i>i</i> -Pr ₂ NS	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
28	<i>t</i> -Bu	CF ₃	CF ₃	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
29	<i>t</i> -Bu	CF ₃	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	124~124.5
30	<i>t</i> -Bu	CF ₃	6-Cl-3-pyridyl	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
31	<i>t</i> -Bu	CF ₃	4-Cl-PhCO	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
32	<i>t</i> -Bu	CF ₃ CF ₂	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	189.5~190.5
33	<i>t</i> -Bu	CN	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	168~171
34	<i>t</i> -BuCH ₂	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	129.5~130.5
35	CF ₃ CF ₂	CF ₃	H	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	φ
36	CF ₃ CH ₂	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	139.5~140
37	CF ₃ CH ₂	CF ₃	CF ₃	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
38	CF ₃ CH ₂	CF ₃	CF ₃ CF ₂	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
39	CF ₃ CH ₂	CF ₃	Ac	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
40	CF ₃ CH ₂	CF ₃	CF ₃ CO	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	

【表5】

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	X	融点 (°C)
41	CF ₃ CH ₂	CF ₃	PhCO	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
42	CF ₃ CH ₂	CF ₃	NO	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
43	CF ₃ CH ₂	CF ₃	NO ₂	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	85~88
44	MeOCH ₂	Me	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	146~147
45	MeOCH ₂	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	162.5~163.5
46	MeOCH ₂	CN	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	147.5~149
47	MeOCH ₂	NO ₂	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
48	MeOCOCH ₂	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	(74b77λ) ⁰
49	PhCH ₂	CN	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	107~108
50	6-Cl-3-pyridylmethyl	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	59~64
51	Cyclohexyl	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	166~168
52	Ph	Me	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	58~59
53	Ph	CF ₃	H	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	(7077') ⁰
54	Ph	CF ₃	Br	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	(7077') ⁰
55	Ph	CF ₃	I	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	(74b77λ) ⁰
56	Ph	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	(74b77λ) ^b
57	Ph	CF ₃	CN	H	H	CF ₃	CF ₃	H	CH	157~159
58	Ph	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-NO ₂	85~95
59	Ph	CF ₃	CN	H	Br	H	H	Br	C-CF ₃	122~123
60	Ph	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	N	167~168
61	Ph	CF ₃	CN	H	H	Cl	H	H	N	95~97
62	Ph	CF ₃	SCN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	150~153

【表6】

61

62

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	X	融点 (°C)
63	Ph	CF ₃	SCN	Me	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	98~100
64	Ph	CF ₃	CF ₃	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
65	Ph	CF ₃	MeOCO	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	87~88
66	Ph	CF ₃	CF ₃ CH ₂ OCO	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
67	Ph	CN	H	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	133~134
68	Ph	CN	Cl	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	129~131
69	Ph	CN	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	166~167.5
70	Ph	CN	SCN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	146~148
71	Ph	CN	CF ₃ CO	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
72	Ph	CN	MeS	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	(78~77.5) ⁱ⁾
73	Ph	CN	MeS(O)	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	167~168 (分解)
74	Ph	CN	MeS(O) ₂	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	167~168
75	Ph	CN	EtS	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	136~137
76	Ph	CN	EtS(O)	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	128~129
77	Ph	CN	EtS(O) ₂	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	149~150
78	Ph	CN	CF ₃ S	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	148~149
79	Ph	CN	CF ₃ S(O)	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	106~107
80	Ph	CN	CF ₃ CF ₂ S	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	117~118
81	Ph	CN	CF ₃ CF ₂ S(O)	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	(78~77.5) ^{d)}
82	Ph	MeS	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	120~121
83	Ph	CF ₃ S	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	

【表7】

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	X	融点 (°C)
84	Ph	CF ₃ S(O)	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
85	Ph	CF ₃ S(O) ₂	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
86	Ph	MeS(O)	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	184~185
87	Ph	MeS(O) ₂	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	101~105
88	2-Cl-C ₆ H ₄	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	108~109
89	3-Cl-C ₆ H ₄	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	53
90	4-Cl-C ₆ H ₄	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	114~116
91	4-MeO-C ₆ H ₄	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	(77.7~77.7)°C
92	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	201~203
93	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	62.5~66
94	2,6-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
95	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	159.5~160.5
96	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	144~146
97	3-MeO-4-Cl-C ₆ H ₃	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	162~163
98	2,4-(NO ₂) ₂ -C ₆ H ₃	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
99	3,4,5-Cl ₃ -C ₆ H ₂	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
100	2,6-Cl ₂ -4-CF ₃ -C ₆ H ₂	CN	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	242.5~245.5
101	C ₆ F ₅	CN	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
102	2-Pyridyl	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	132~135
103	6-Cl-3-pyridyl	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	150~152
104	6-Cl-3-pyridyl	CN	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	172~174
105	2-Pyrimidinyl	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	200~202

【表8】

No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	X	融点 (°C)
106	Ac	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
107	CF ₃ CO	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
108	PhCO	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
109	4-Cl-PhCO	CF ₃	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	
110	MeOCO	CN	CN	H	Cl	H	H	Cl	C-CF ₃	195.5~196.5

a) 実施例 2 に記載。

b) ¹H NMR (CDCl₃): 1.76 (9H, s), 2.25 (3H, s), 7.73 (1H, m), 7.80 (1H, m).

¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.64 (3F, s), -63.49 (3F, s).

c) ¹H NMR (CDCl₃): 4.89 (2H, q, J=8.7 Hz), 5.94 (1H, br. s), 6.06 (1H, s), 7.62 (2H, s).

¹⁹F NMR (CDCl₃): -70.99 (3F, t, J=8.7 Hz), -63.74 (3F, s), -63.03 (3F, s).

d) ¹H NMR (CDCl₃): 3.91 (3H, s), 5.07 (2H, s), 7.11 (1H, s), 7.66 (2H, br. s).

¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.71 (3F, s), -63.09 (3F, s).

e) ¹H NMR (CDCl₃): 5.94 (1H, br. s), 6.05 (1H, s), 7.42~7.54 (3H, m), 7.57 (2H, s), 7.66~7.71 (2H, m).

¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.41 (3F, s), -63.02 (3F, s).

f) ¹H NMR (CDCl₃): 6.08 (1H, br. s), 7.36~7.59 (7H, m).

¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.55 (3F, s), -62.90 (3F, s).

g) 実施例 9 に記載。

h) ¹H NMR (CDCl₃): 7.53~7.67 (5H, m), 7.96 (2H, s), 9.85 (1H, s).

¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.62 (3F, s), -63.28 (3F, s).

i) ¹H NMR (CDCl₃): 2.26 (3H, s), 6.21 (1H, s), 7.34~7.60 (7H, m).

¹⁹F NMR (CDCl₃): -62.90 (3F, s).

j) ¹H NMR (CDCl₃): 7.10~7.35 (6H, m), 7.40 (1H, br. s), 7.66 (1H, br. s). ¹⁹F NMR (CDCl₃): -122.60

(1F, d, J=237.7 Hz), -114.83 (1F, d, J=237.7 Hz), -79.52 (3F, t, J=1.5 Hz), -63.59 (3F, s).

k) ¹H NMR (CDCl₃): 6.12 (1H, s), 6.98 (2H, d, J=9.1 Hz), 7.47 (2H, d, J=9.1 Hz), 7.59 (2H, s).

¹⁹F NMR (CDCl₃): -63.60 (3F, s), -63.28 (3F, s).

【0080】実施例 16

化合物 No. 11 (20 重量%)、キシレン (75 重量%)、ポリオキシエチレングリコールエーテル (ノニポール 85 (商品名)) (5 重量%) をよく混合して、乳剤を製造した。

【0081】実施例 17

化合物 No. 33 (30 重量%)、リグニンスルホン酸ナトリウム (5 重量%)、ポリオキシエチレングリコールエーテル (ノニポール 85 (商品名)) (5 重量%)、ホワイターカーボン (30 重量%)、クレイ (30 重量%) をよく混合して、水和剤を製造した。

【0082】実施例 18

30 化合物 No. 36 (3 重量%)、ホワイターカーボン (3 重量%)、クレイ (94 重量%) をよく混合して粉剤を製造した。

【0083】実施例 19

化合物 No. 69 (10 重量%)、リグニンスルホン酸ナトリウム (5 重量%)、クレイ (85 重量%) をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合わせた後、造粒乾燥して粒剤を製造した。

【0084】

【発明の効果】本発明は、優れた殺虫、殺菌または除草

40 組成物を提供することにより農業に貢献する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C07D 403/04

識別記号

231

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(35)

特開平 8-208620

(72)発明者 高延 雅人
茨城県つくば市梅園 2 丁目15番地の 2 ポ
ヌール梅園305号

(72)発明者 石塚 仁
茨城県つくば市松代 3 丁目12番地の 1 武
田松代レジデンス609号

(72)発明者 真鍋 幸明
茨城県つくば市春日 1 丁目 7 番地の 9 武
田春日ハイツ804号

